

**UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE VON
DEHYDROQUADRICYCLANEN
UND ZUR
FAVORSKIJ - REAKTION
VON
2 - BROM - QUADRICYCLANON**

Ulrich Heywang

UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE VON
DEHYDROQUADRICYCLANEN
UND ZUR
FAVORSKIJ-REAKTION
VON
2-BROM-QUADRICYCLANON

Dissertation
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität
München

vorgelegt von
Ulrich Heywang
aus München

1987

1. Berichterstatter: Prof. Dr. G. Szeimies

2. Berichterstatter: Prof. Dr. R. Gompper

Tag der mündlichen Prüfung: 3. August 1987

Meinen Eltern

Die vorliegende Arbeit entstand auf Vorschlag und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Günter Szeimies

am Institut für Organische Chemie der Universität München zwischen Oktober 1984 und Mai 1987. Meinem verehrten Lehrer danke ich ganz herzlich für seine Anregungen und Ratschläge, welche meine experimentelle Tätigkeit gefördert haben. Seine stete Bereitschaft zur Diskussion hat sehr zur Überwindung der Schwierigkeiten und ungeklärten Fragen beigetragen.

Allen, die auf recht unterschiedliche Weise zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen haben, möchte ich an dieser Stelle danken

- den Damen und Herren des physikalischen Labors, insbesondere Herrn H. Huber für die stets rasche und zuverlässige Anfertigung der ^{13}C -NMR-, IR- und UV-Spektren
- Herrn R. Seidl für die Aufnahme der Massenspektren
- Herrn H. Schulz und Frau M. Schwarz für die Anfertigung der Elementaranalysen
- Herrn G. Geisberger und Herrn Dr. S. Jendrzejewski für NMR-Spektren schwieriger Proben
- Herrn Dr. G. Heywang, Bayer AG, für GC/MS- und für 2D-NMR-Spektren.
- meinen Forschungspraktikanten Herrn R. Pollner, Herrn U. Paulmann, Frau M. Koch und Herrn A. Glück für die tatkräftige Mitarbeit am experimentellen Programm
- meinen Eltern, die mir das Studium ermöglichten
- allen meinen Freunden innerhalb und außerhalb des Instituts, welche dafür gesorgt haben, daß es mir sehr viel Spaß gemacht hat.

Inhalt

A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Dehydrohalogenierungen zur Generierung von 1,2- bzw. 1,5-Dehydroquadricyclanen	4
1.	Literaturergebnisse	4
2.	Syntheseplanung	6
3.	Synthese von 5-substituierten 1-Hydroxymethylquadricyclanen	8
3.1.	Synthese substituierter Propiolsäuren	8
3.2.	Synthese von 3-substituierten Norbornadien-2-carbonsäuren	10
3.3.	Bestrahlung von Norbornadienen - Synthese von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäuren	13
3.3.1.	Allgemeines zur Bestrahlung von Norbornadienen	13
3.3.2.	Zur Spektroskopie der Quadricyclane - Isomerisierungen der Quadricyclane zu Norbornadienen	16
3.3.3.	Synthese von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäuren	19
3.4.	Reduktion von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäure-Derivaten - Synthese von 5-substituierten 1-Hydroxymethylquadricyclanen	21
3.4.1.	Reduktion von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäuren und -1-carbonsäure-ester	21
3.4.2.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-amiden	26
3.4.3.	Reduktion von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäure-azirididen	27
3.4.3.1.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid zu 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan	29
3.4.3.2.	Synthese von 1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-quadricyclan und von 1-Hydroxymethyl-quadricyclan	30
3.5.	Zur Metallierung und Derivatisierung von 1-Hydroxymethylquadricyclanen und verwandten Systemen	34
3.5.1.	Erfolgles	34
3.5.2.	Überlegungen zur Metallierung von 1-Hydroxymethyl-quadricyclanen	35
3.5.3.	Metallierung und Derivatisierung von 5-Methyl-1-hydroxymethylquadricyclan	36

3.5.4.	Metallierung von 5-Trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-quadricyclan	38
3.5.5.	Metallierung von 1-Hydroxymethyl-quadricyclan	38
3.5.6.	Zum Problem der Stereoselektivität der Metallierung von 1-Hydroxymethyl-quadricyclanen	42
3.6.	Reaktionen der neu erhaltenen Bromquadricyclane	45
3.6.1.	Dehydrobromierungsreaktionen an Quadricyclyl-methanol-Derivaten	45
3.6.1.1.	Amidbasen und das Gemisch aus M-5 und M-70	45
3.6.1.2.	Dehydrobromierungsreaktion am Gemisch aus S-5 und S-70	51
3.6.1.3.	Dehydrobromierungsreaktion an B-6	51
3.6.2.	Derivatisierungsreaktionen der Alkoholfunktion der erhaltenen Bromalkohole	52
3.6.2.1.	Veretherungen	52
3.6.2.2.	Umwandlungen in Chloride bzw. in Ester	52
3.6.3.	Umsetzung des Ethergemischs 107/108 mit Amid-Basen	54
3.6.4.	Abschließende Betrachtung	58
C.	Versuche zur Generierung von 1,5-Dehydroquadricyclan 4b aus 5-substituierten Quadricyclan-carbonsäuren	60
1.	Einführung	60
2.	Ergebnisse	62
2.1.	Zur Thermolyse von Quadricyclan-1,5-dicarbon säure-anhydrid	62
2.1.1.	Synthese des Ausgangsmaterials	62
2.1.2.	Eigenschaften von 149	63
2.1.3.	Thermolyse von 149	63
2.1.3.1.	Thermolysen in der Gasphase	63
2.1.3.2.	Thermolyse in Lösung	64
2.1.4.	Photolyse von 149	64
2.2.	Syntheseversuche für 1-Halogen-5-trimethylsilyl-quadricyclan	64
2.3.	Elektrolytische Untersuchungen	66
2.3.1.	Elektrolyse von Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure	66
2.3.2.	Weitere Elektrolysen	68
D	Auf der Suche nach dem 2,3-Dehydroquadricyclan	69
1.	Einleitung	69
2.	Synthese der Ausgangsverbindungen	70
2.1.	Synthese von Quadricyclan-3-ol	70

2.2.	Metallierung von Quadricyclan-3-ol - Herstellung von 2-Brom-3-hydroxy-quadricyclan	72
2.3.	Überführung der Quadricyclan-3-ole in die entsprechenden Chlorverbindungen	73
3.	Eliminierungsversuche	74
3.1.	2-Brom-3-chlor-quadricyclan und Organolithiumbasen	74
3.2.	Versuche zur Darstellung des 1(7)-Norbornens	77
B.	Zur Favorskij-Umlagerung von 2-Brom-quadricyclan-3-on	80
1.	Einleitung	80
2.	Synthese von 2-Brom-quadricyclan-3-on	80
3.	Favorskij-Reaktion von 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0 ^{2,7} .0 ^{4,6}]-heptan-3-on	81
3.1.	Prisman-Darstellungen in der Literatur	81
3.2.	Einwirkung von Basen auf 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0 ^{2,7} .0 ^{4,6}]-heptan-3-on	82
3.3.	Mechanistische Interpretation für die Umsetzung von Basen mit 10 in THF	84
3.4.	Versuche zur Synthese des Lactons 219	86
3.4.1.	Synthese von Quadricyclanon	86
3.4.2.	Baeyer-Villiger-Oxidation von Quadricyclanon	87
3.4.3.	Mechanistische Überlegungen zur Baeyer-Villiger-Oxidation von Quadricyclanon	91
F.	Anhang: Versuche zur Darstellung von Derivaten des 1-Halogen-hausans	93
1.	Einleitung	93
2.	Versuch zur Darstellung von 1-Halogen-bicyclo[2.1.0]pentan	93
3.	Carbenadditionen an 1-Brom-cyclobutene	94
G.	Experimenteller Teil	98
1.	Allgemeines	98
1.1.	Physikalische Meßgeräte	98
1.2.	Bestrahlungsapparatur	99
1.3.	Lösungsmittel und Arbeitsweise	99
1.4.	Herkunft der wichtigsten Chemikalien	99
2.	Oft benötigte Chemikalien	99
2.1.	n-BuLi in Ether	99

2.2.	Lithiumdiisopropylamid, Lithiumtetramethylpiperidid und Lithiumaziridid	100
2.3.	Aziridin	100
2.3.1.	Ethanolamin-schwefelsäure-ester	100
2.3.2.	Aziridin	100
2.4.	Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dihodium(I) 46	102
2.5.	Cyclopentadien	102
3.	Synthese der substituierten Propiolsäuren	102
3.1.	Propiolsäure H-25	102
3.2.	Tetrolsäure M-25	103
3.3.	Trimethylsilylpropiolsäure S-25	103
3.3.1	3-Trimethylsilylpropargylalkohol S-20	103
3.3.2.	Trimethylsilylpropiolsäure S-25	103
3.4.	Trimethyltetrolsäure Bu-25	104
3.4.1.	Pinakolon 30 und Phosphorpentachlorid	104
3.4.2.	3,3-Dimethylbutin, tert-Butylacetylen 31	104
3.4.3.	4,4-Dimethylpent-2-ensäure Bu-25	105
3.5.	Phenylpropiolsäure	105
3.6.	Acetylendicarbonsäure, Butindisäure C-25	106
4.	3-substituierte Norbornadien-2-carbonsäure-Derivate	106
4.1.1.	Norbornadien-2-carbonsäure H-26	106
4.1.2.	Norbornadien-2-carbonsäure-methylester H-26-B	107
4.2.	3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure M-26	107
4.2.1.	Butin-2-säurechlorid M-25-C und Charakterisierung der Nebenprodukte	107
4.2.2.	3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-methylester M-26-B	109
4.2.3.	3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure M-26	109
4.2.4.	3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-chlorid M-26-C	110
4.2.5.	3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-diethylamid M-26-DEA	110
4.2.6.	3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-ethylamid M-26-EA	111
4.2.7.	3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-aziridid M-26-A	112
4.3.1.	Trimethylsilyl-3-norbornadien-2-carbonsäure S-26	112
4.3.2.	Trimethylsilyl-3-norbornadien-2-carbonsäure-methylester S-26-B	113
4.4.	tert-Butyl-norbornadien-2-carbonsäure Bu-26	113

4.4.1.	4,4-Dimethylpentinsäure-chlorid Bu-25-C und Charakterisierung des Nebenprodukts	113
4.4.2.	3-tert-Butyl-norbornadien-2-carbonsäure Bu-26	114
4.5.	3-Phenyl-norbornadien-2-carbonsäure P-26	115
4.5.1.	Phenylpropionsäure-chlorid P-25-C	115
4.5.2.	3-Phenyl-norbornadien-2-carbonsäure P-26	115
4.6.	Norbornadien-2,3-dicarbonsäure C-26 und Derivate	116
4.6.1.	Norbornadien-2,3-dicarbonsäure C-26	116
4.6.2.	Norbornadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester C-26-B	117
4.6.3.	Norbornadien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid 154	117
5.	Bestrahlung der erhaltenen Norbornadien-carbonsäuren; Synthesen weiterer Säurederivate	118
5.1.	Quadricyclan-1-carbonsäure H-27 und Derivate	118
5.1.1.	Quadricyclan-1-carbonsäure H-27	118
5.1.2.	Quadricyclan-1-carbonsäure-methylester H-27-B	118
5.1.3.	Quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid H-27-A	119
5.2.	5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure M-27 und Derivate	120
5.2.1.	5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure M-27	120
5.2.2.	5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-methylester M-27-B	121
5.2.3.	5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-diethylamid M-27-DEA	122
5.2.4.	5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-ethylamid M-27-EA	122
5.2.5.	5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid M-27-A	123
5.3.	5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27 und Derivate	124
5.3.1.	5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27	124
5.3.2.	5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure-methylester S-27-B	125
5.3.3.	5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27-A	126
5.4.	5-tert-Butyl-quadricyclan-1-carbonsäure Bu-27	127
5.5.	5-Phenyl-quadricyclan-1-carbonsäure P-27	127
5.6.	Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure C-27 und Derivate	128
5.6.1.	Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure C-27	128
5.6.2.	Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester C-27-B	128
5.6.3.	Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149	129

6.	Untersuchungen zur Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäuren; Herstellung von Quadricyclylcarbinolen	130
6.1.	Reduktion von Derivaten der Quadricyclan-1-carbonsäure	130
6.1.1.	Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäure H-27	130
6.1.2.	Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid H-27-A	130
6.1.3.	Alternative Darstellung von Quadricyclan-carbinol H-6	131
6.1.3.1.	Quadricyclan 4	131
6.1.3.2.	Metallierung von Quadricyclan 4 und Aufarbeitung mit Paraformaldehyd - Darstellung von Quadricyclan-carbinol H-6	131
6.2.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure und seinen Derivaten	134
6.2.1.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure M-27	134
6.2.2.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-methylester M-27-C	135
6.2.3.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-ethanamid M-27-EA	136
6.2.4.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-diethanamid M-27-EA	137
6.2.5.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid M-27-A bzw. des analogen Norbornadiens M-26-A	138
6.2.5.1.	Reduktion von 3-Methyl-norbornadien-carbonsäure-aziridid M-26-A	138
6.2.5.2.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid M-27-A mit wenig Lithiumaluminiumhydrid	138
6.2.5.3.	Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid M-27-A mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid	139
6.3.	Reduktion von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure-Derivaten	141
6.3.1.	Reduktion von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27	141
6.3.2.	Reduktion von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid S-27-A	143
6.4.	Reduktion von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester C-27-B	144
7.	Metallierungsstudien	145

7.1.	Metallierungsstudien und Derivatisierungen des 1-Hydroxy-methylquadricyclans H-6	145
7.1.1.	Aufarbeitung des Anions mit Paraformaldehyd	145
7.1.2.	Aufarbeitung des Anions mit 1,2-Dibromethan	145
7.1.3.	Aufarbeitung des Anions mit Methyljodid	147
7.1.4.	Aufarbeitung des Anions mit Trimethylchlorsilan	148
7.1.5.	Aufarbeitung des Anions mit Bromethan	150
7.1.6.	Aufarbeitung des Anions mit Deuteriumoxid	151
7.2.	Metallierungsuntersuchungen an 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclanen und anverwandten Verbindungen	152
7.2.1.	Metallierung von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-diethylamid M-27-DEA	152
7.2.2.	Metallierung von 1-(N,N-Diethylaminomethyl)-5-methyl-quadricyclan 53	153
7.2.3.	Metallierung von 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan M-6	153
7.2.3.1.	Aufarbeitung mit Deuteriumoxid	153
7.2.3.2.	Aufarbeitungen mit dem Ziel einer Chlorierung	154
7.2.3.3.	Aufarbeitung mit 1,2-Dibromethan	155
7.3.	Metallierung von 5-Trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-quadricyclan S-6	157
8.	Derivatisierungsreaktionen der Alkoholfunktion der erhaltenen Hydroxymethylquadricyclane	158
8.1.	Veretherungen	158
8.1.1.	Veretherungen von 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan M-6	158
8.1.2.	Methylierung von 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-quadricyclan M-5	159
8.2.	Veresterungen des 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadricyclan B-6	163
8.3.	Überführung der Hydroxymethyl-Gruppe in eine Chloromethyl-Gruppe	164
8.3.1.	Finkelsteinreaktion am Dinitrobenzoat 122 des 1-Brom-5-hydroxymethylquadricyclans	164
8.3.2.	Anwendung der Appelreaktion	164
8.3.2.1.	Die Appel-Reaktion bei Hydroxymethyl-quadricyclan H-6	164
8.3.2.1.	Die Appel-Reaktion bei 1,5-Bishydroxymethyl-quadricyclan A-6	165

8.3.2.3.	Die Appel-Reaktion bei 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadricyclan B-6	166
8.3.2.4.	Die Appel-Reaktion bei 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan M-6	167
8.3.2.5.	Die Appel-Reaktion bei 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl- norbornadien	167
9.	Eliminierungsversuche mit den erhaltenen Bromverbindungen	168
9.1.	Eliminierungsversuche der 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl- bzw. 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclane M-5 bzw. M-70	168
9.1.1.	Mit Lithiumaziridid	168
9.1.2.	Mit Lithiumdimethylamid	170
9.1.3.	Mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiophenolat	171
9.1.4.	Mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiomethanolat	172
9.1.5.	Mit LDA in Gegenwart von Dienen	174
9.1.6.	Vergleichsversuch: Hemiaminal-Bildung aus 1-Morpholino- cyclohexen 89 und Natriummethanolat	175
9.2.	Eliminierungsversuche am 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl- bzw. 2-Brom-1-methoxymethyl-quadricyclan 107 bzw. 108	175
9.2.1.	Mit Lithiumaziridid	175
9.2.2.	Mit Lithiumdimethylamid	176
9.3.	Eliminierungsversuche an 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadricyclan B-6	177
9.3.1.	Mit Lithiumaziridid	177
9.3.2.	Mit LDA in Gegenwart von Anthracen	177
9.3.3.	Mit LTMP in Gegenwart von Dimethylfuran	178
9.4.	Eliminierungsversuch am Dinitrobenzoat 122 des 1-Brom-5- hydroxymethyl-quadricyclans	178
9.5.	Eliminierungsversuch am Gemisch 1-Brom-7-hydroxymethyl-6- trimethylsilyl- und 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-trimethylsilyl- quadricyclan S-5 und S-70	178
10.	Versuche auf dem Weg zum 1,5-Dehydroquadricyclan 4b	180
10.1.	Zersetzungsreaktionen von Quadricyclan-1,5-dicarbonensäure- anhydrid 149	180
10.1.1.	Thermolyse von 149 in der Gasphase	180
10.1.2.	Thermolyse von 149 in Lösung	180

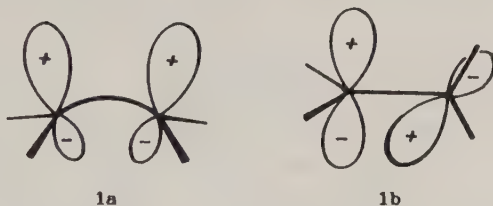
10.1.3.	Photolyse von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid	149
	in Gegenwart von Anthracen	181
10.2.	Abbaureaktionen von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbon- säure S-27 mit dem Ziel von 1-Halogen-5-tri-methylsilyl- quadricyclanen	150
		181
10.2.1.	Hunsdiecker-Abbau	181
10.2.1.1.	Silbersalz der 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbon- säure S-27	181
		181
10.2.1.2.	Hunsdiecker-Abbau	181
10.2.2.	Kochi-Abbau	182
10.2.3.	Decarboxylierende Iodierung	182
10.3.	Elektrolysen von Quadricyclan-1-carbonsäuren	183
10.3.1.	5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbon-säure S-27	181
10.3.2.	Von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbon-säure M-27	185
10.3.3.	Von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure	186
11.	Synthese von 2-Brom-Quadricyclan-3-ol	186
11.1.	Kharash-Sosnovsky-Oxidation von Norbornadien	36
		186
11.1.1.	Mit Dibenzoylperoxid	186
11.1.2.	Mit <i>tert</i> -Butyl-benzoesäure-perester	186
11.2.	Derivatisierung der erhaltenen 7-substituierten Norborna- diene	187
		187
11.2.1.	7-Hydroxy-norbornadien	165
		187
11.2.2.	7-Acetoxy-norbornadien	167
		187
11.2.2.1.	Aus 7- <i>tert</i> -Butoxy-norbornadien	169
		187
11.2.2.2.	Aus 7-Hydroxy-norbornadien	165
		188
11.3.	Bestrahlungsversuche 7-substituierter Norbornadiene	188
11.3.1.	Norbornadien-7-ol	165
		188
11.3.2.	7-Benzoyloxy-norbornadien	164
		189
11.3.3.	7-Acetoxy-norbornadien	167
		189
11.4.	Quadricyclan-3-ol	66
		189
11.5.	Metallierung von Quadricyclan-3-ol 66 und Aufarbeitung mit Dibromethan	190
		190
12.	Überführung der 3-Hydroxy-quadricyclane in die entspre- chenden Chloride mit Hilfe der Appelreaktion	192

12.1.	Quadricyclan-3-ol 66 und Triphenylphosphin in Tetrachlor- kohlenstoff	192
12.1.	2-Brom-quadricyclan-3-ol 9 und Triphenylphosphin in Tetra- chlorkohlenstoff	192
13.	Eliminierungsversuche am 2-Brom-quadricyclan 8 bzw. am 3-Chlor-quadricyclan 164	194
13.1.	Eliminierungsversuche am 2-Brom-quadricyclan 8	194
13.1.1.	Umsetzung von 2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8 mit Magnesium bzw. mit aktivierten Magnesium	194
13.1.2.	2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8 und t-BuLi bei tiefen Temperaturen	195
13.1.3.	2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8 und Organyllithiumverbin- dungen in Gegenwart verschiedener Abfänger	195
13.2.	Eliminierungsversuche am 3-Chlorquadricyclan 164	197
13.2.1.	Mit Lithiumaziridid	197
13.2.2.	Mit LDA mit diversen Abfängern	198
14.	Versuche zur Existenz des 1(7)-Norbornens	199
14.1.	Synthese des Ausgangsmaterials	199
14.1.1.	Hydrierung von 1-Brom-7-chlor-norbornadien 196	199
14.1.2.	Hydrierung von 2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8	199
14.2.	Eliminierungsversuche	200
14.2.1.	Bei tiefen Temperaturen	200
14.2.2.	Bei hohen Temperaturen in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran	201
15.	Swern-Oxidationen der 3-Hydroxy-quadricyclane	201
15.1.	Von Quadricyclan-3-ol 66	201
15.2.	Von 2-Brom-3-hydroxy-norbornadien	202
16.	Favorskij-Reaktion von 2-Brom-quadricyclan-3-on 10	203
16.1.	Mit Natriummethanolat in Deuteromethanol	203
16.2.	Mit Natriummethanolat in THF	204
16.3.	Mit Kaliumhydroxid in Deuteriumoxid	205
16.4.	Mit Kaliumhydroxid in THF-d ₆	205
16.5.	Mit Kaliumhydroxid in THF-d ₆ in Gegenwart von Silberionen	206
16.6.	Kontrollversuch: Haller-Bauer-Reaktion von Quadricyclanon 223	206
17.	Baeyer-Villiger-Oxidationen von Quadricyclanon	206
17.1.	Von Quadricyclanon 223 mit viel MCPBA	206

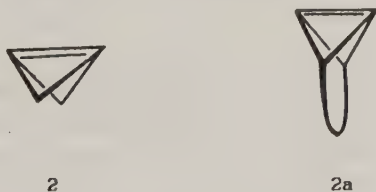
17.2.	Von Quadricyclanon 223 mit etwa äquimolekularen Mengen MCPBA	207
17.3.	Von 2-Bromquadricyclanon 10 mit MCPBA	208
18.	Anhang	209
18.1.	Versuche zur Lithiierung von 2,3-Diaza-norbornen 235	209
18.1.1.	2,3-Diaza-norbornen 235	209
18.1.2.	2,3-Diaza-norbornen 235 und n-BuLi	209
18.1.3.	2,3-Diaza-norbornen 235 und LDA	210
18.2.	Cyclopropanierungsreaktionen des 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242	211
18.2.1.	6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242	211
18.2.2.	6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und das Simmons-Smith-Reagenz	211
18.2.3.	6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und Diazomethan	211
18.2.4.	6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und Diazoessigester mit Kupfer(I)katalyse	212
18.2.5.	6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und Diazoessigester mit Rhodium(II)katalyse	212
18.2.6.	Eliminierungsversuche am 2-Brom-tricyclooctan-3-carbonsäure-ester	213
H.	Zusammenfassung	215
I.	Literaturverzeichnis	219
K.	Lebenslauf	226

A. Einleitung und Problemstellung

Im Jahre 1902 stellte *Bredt* die nach ihm benannte Regel auf, daß Brückenkopf-Olefine "verbotene", d.h. nichtexistenzfähige, Verbindungen sind¹⁾. Im Verlauf der Zeit nahm jedoch die Synthese stabiler als auch instabiler "Anti-Bredt-Olefine" rapide zu²⁾. Von besonders großem Interesse sind hierbei die am stärksten gespannten Brückenkopf-Olefine von polycyclischen Kleinringssystemen, da bei ihnen das Phänomen der Spannung solcher Alkene besonders zum Vorschein kommt. Es handelt sich sich zum einen um eine Deformation des σ -Gerüsts (Typ 1a), zum anderen um eine Verdrillung der π -Bindung (Typ 1b) dieser Doppelbindung.



Der kleinste bekannte Vertreter dieser Anti-Bredt-Systeme ist das Bicyclo-[1.1.0]but-1(3)-en **2**, welches als Teilsystem vieler tricyclischer Kohlenwasserstoffe des Typs **2a** von *Szeimies* nachgewiesen wurde³⁾.



Das zweitkleinste System, welches als Träger für solche Olefine in Betracht kommt, ist das Bicyclo[2.1.0]pentan (Hausan, **3**). Insgesamt sind hierbei drei isomere Olefine denkbar: **3a**, **3b** und **3c**:



3



3a

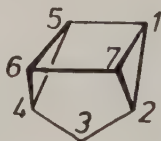


3b

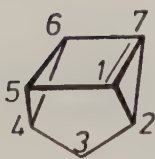


3c

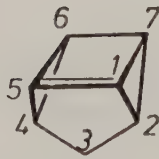
Hinweise auf diese Olefine existieren für den Grundkörper nicht, wohl aber für das am einfachsten zugängliche Hausan-Derivat, das Quadricyclan (Tetracyclo[3.2.0.0.2⁷.7.0^{4,6}]heptan, 4). Insgesamt gibt es für 4 vier Brückenkopf-Olefin-Varianten. Es sind dies die zu 3a bis 3c analogen Verbindungen 4a bis 4c sowie das System 4d:



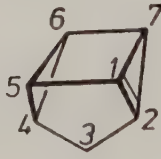
4



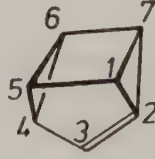
4a



4b



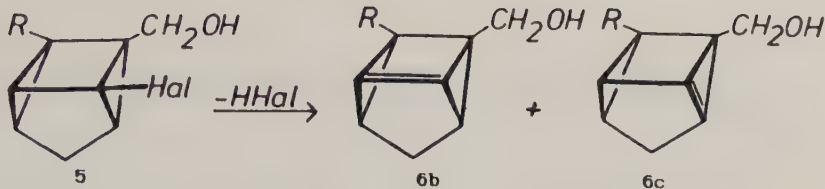
4c



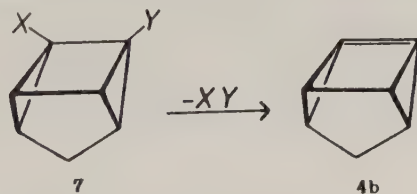
4d

4a ist durch die Arbeiten von Baumgärtel als gesicherte Zwischenstufe anzusehen⁴⁾. Vom selben Autor stammen auch Hinweise auf 4b. Reaktionsabläufe über Zwischenstufen des Typs von 4c sind ebenfalls bekannt⁵⁾, während es für 4d bislang noch keine Indizien gibt.

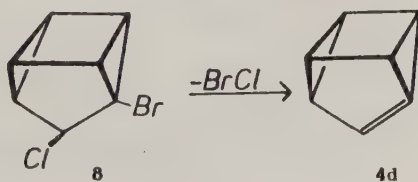
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit sollte nun das Wissen über die Verbindungen 4b bis 4d vertieft werden. Als Modellsubstanz soll dafür der Halogenalkohol 5 dienen. Bei der Eliminierung von Halogenwasserstoff sollten hierbei Derivate von 4b bzw. 4c entstehen:



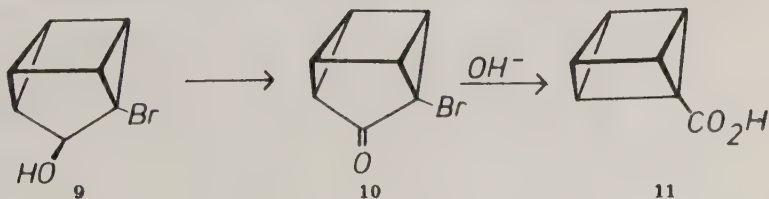
Zum anderen sollten gezielte Versuche zur Synthese von **4b** unternommen werden. Geeignete Ausgangsverbindungen sollten durch Eliminierung direkt zur Wunschverbindung führen:



4d wiederum sollte durch Enthalogeneren entsprechender Vorstufen, wie zum Beispiel der Modellverbindung **8** herstellbar sein:



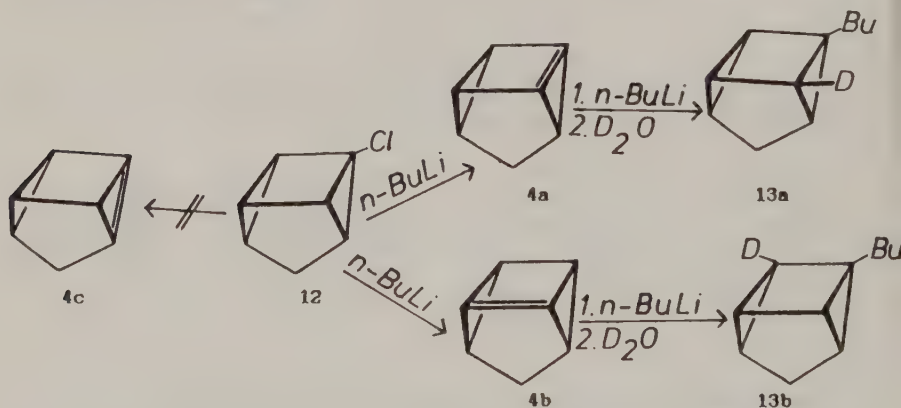
Auf dem Weg zu Verbindung **8** befindet sich der Alkohol **9**, der leicht in das Keton **10** überführbar ist. **10** stellt bereits eine ideale Ausgangsstufe für eine Favorskij-Umlagerung zur Prismancarbonsäure dar. Sollte diese Reaktion erfolgreich ablaufen, so wäre eine reizvolle, variable und nicht-photochemische Prismansynthese zugänglich.



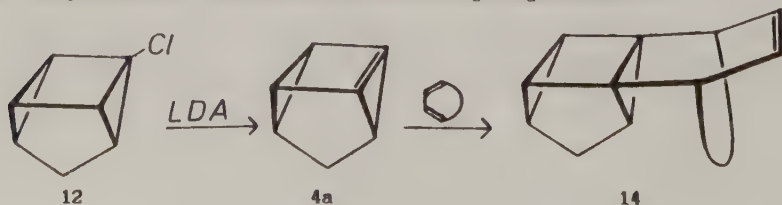
B. Dehydrohalogenierungen zur Generierung von 1,2- bzw. 1,5-Dehydroquadracyclanen

1. Literaturergebnisse

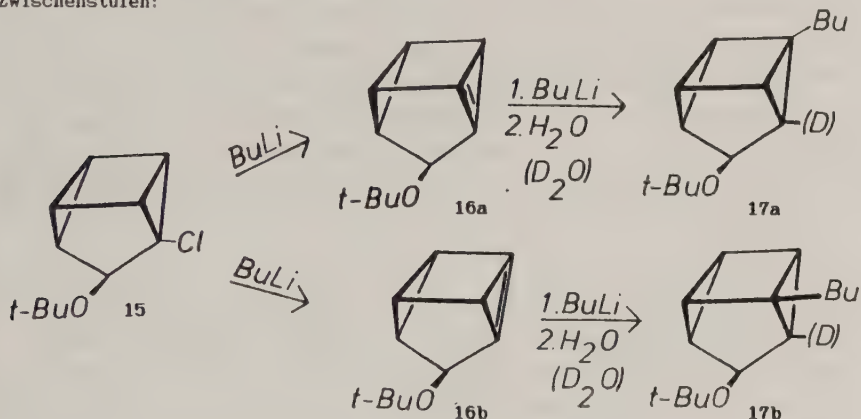
Die ersten Versuche zu Dehydroquadracyclanen stammen von Baumgärtel⁴⁾. Zum einen setzte er 1-Chlorquadracyclan **12** mit *n*-Butyllithium (*n*-BuLi) um und erhielt nach Aufarbeitung mit Deuteriumoxid sowohl 1-Butyl-7-deuterio-quadracyclan **13a** als auch 1-Butyl-5-deuterio-quadracyclan **13b** im Verhältnis 4:1. Daraus kann geschlossen werden, daß im Verlauf der Reaktion sowohl das 1,7-Dehydroquadracyclan **4a** als auch das 1,5-Dehydroquadracyclan **4b** auftritt, während aus diesen Versuchen für eine Existenz des 1,2-Dehydroquadracyclans **4c** kein Hinweis erhalten wurde:



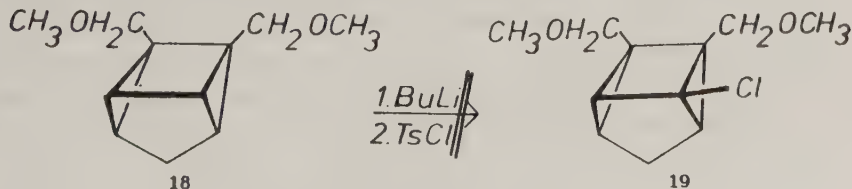
Mit schwächeren Basen wie Lithiumdiisopropylamid (LDA) entsteht aus 1-Chlorquadracyclan **12** offenbar nur noch **4a**, welches mit einigen 1,3-Dienen zu den entsprechenden Diels-Alder-Addukten **14** abgefangen wurde:

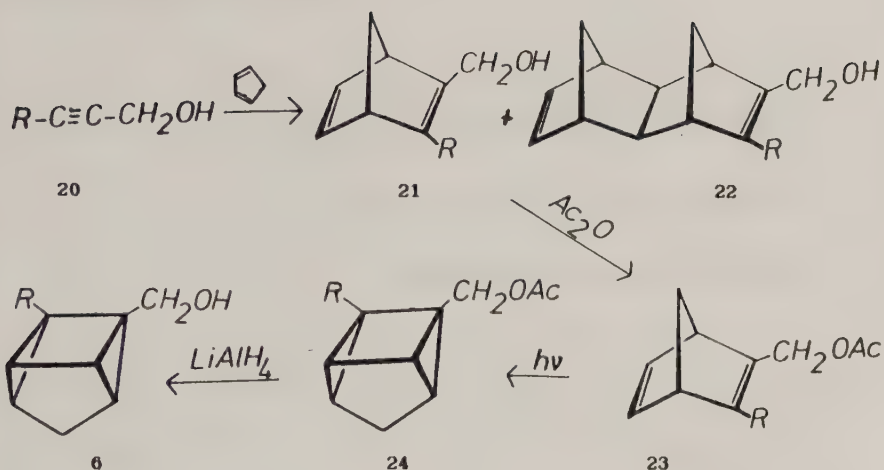


In einer weiteren Arbeit erhielten v. Norman und Butkowskyj-Walkiw Hinweise auf die Existenz von Derivaten von 4c. Die Umsetzung von 3-tert-Butoxy-2-chlor-quadricyclan 15 mit n-BuLi liefert nach wäßrigem Aufarbeiten die zwei isomeren 3-tert-Butoxy-1-butyl-quadricyclane 17a und 17b²¹. Das Auftreten dieser Produkte spricht für die Dehydroquadricyclane 16a und 16b als reaktive Zwischenstufen:

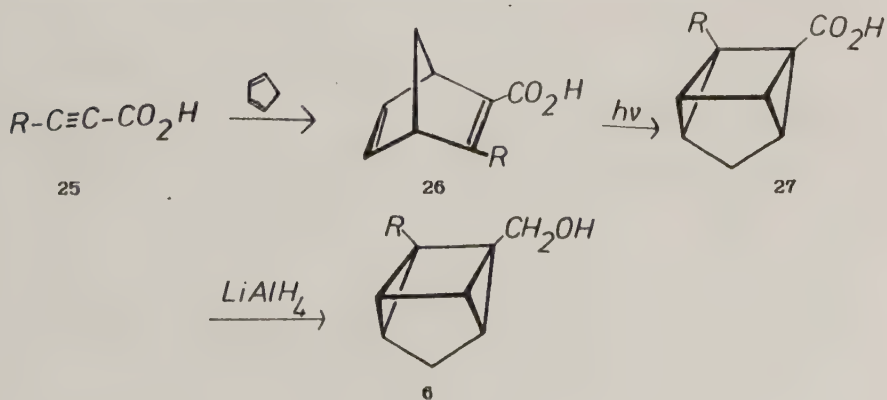


Eine weitere Untersuchung, welche sich mit der Darstellung von Derivaten von 4b beschäftigte, war die Arbeit von Semmler²². Er versuchte 1,5-disubstituierte Quadricyclane zu metallieren und daraus entsprechende Halogenverbindungen herzustellen. Letzteres mißlang ihm jedoch am System 18, so daß die Dehydrohalogenierung nicht untersucht werden konnte:





Deshalb sollte von Acetylen-carbonsäuren ausgegangen werden, deren Diels-Alder-Reaktionen mit Cyclopentadien zumeist bekannt waren. Anschließende Photocyclisierungen waren teilweise ebenfalls bekannt. Zum Schluß wäre dann mit Lithiumaluminiumhydrid zu den entsprechenden Alkoholen zu reduzieren, die dann nur noch, wie schon oben beschrieben, halogeniert und einer Eliminierungs-Reaktion unterzogen werden müßten (Literaturhinweise siehe später im Text):



Substituenschlüssel auf der nächsten Seite!

Substituentenschlüssel für 6 und für die entsprechenden Vorstufen bzw. Produkte:

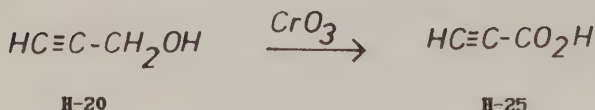
R		R		R	
CH ₂ OH	A-6	Br	B-6	C(CH ₃) ₃	Bu-6
CO ₂ H	C-6	CO ₂ CH ₃	E-6	H	H-6
CH ₃	M-6	C ₆ H ₅	P-6	Si(CH ₃) ₃	S-6

3. Synthese von 5-substituierten 1-Hydroxymethylquadracyclanen

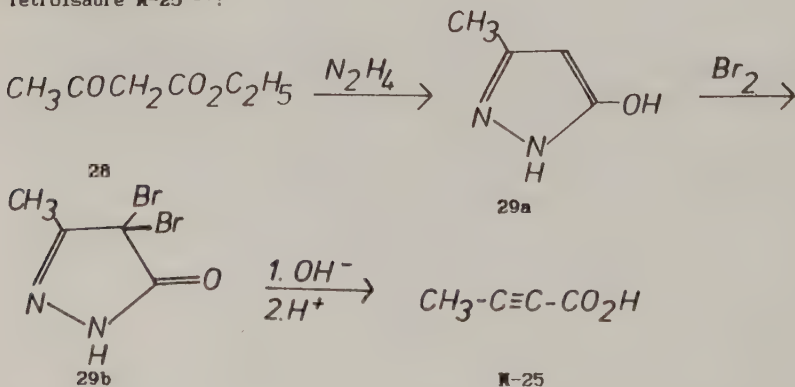
3.1. Synthese substituierter Propiolsäuren

Substituierte Propiolsäuren können auf unterschiedlichste Weise hergestellt werden. Da hierbei nur literaturbekannte Synthesen bzw. an die Literatur angelehnte Methoden verwandt wurden, sollen hier nur die Reaktionsgleichungen wiedergegeben werden. Auf einige Besonderheiten wird im experimentellen Teil eingegangen.

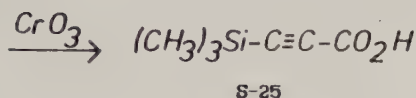
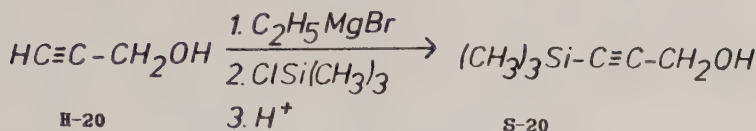
Propiolsäure H-25¹¹¹:



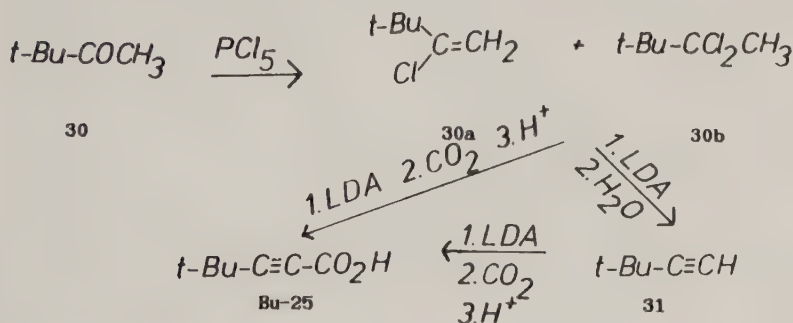
Tetrolsäure M-25¹²²:



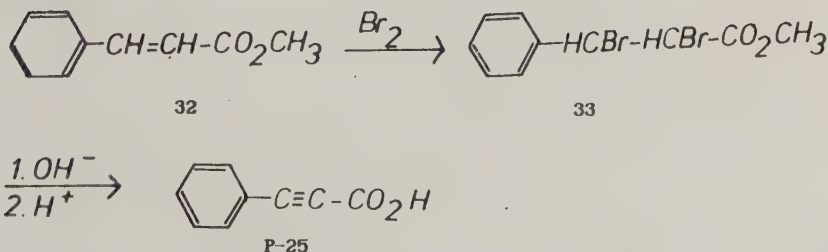
3-Trimethylsilyl-propinsäure S-25¹³³:



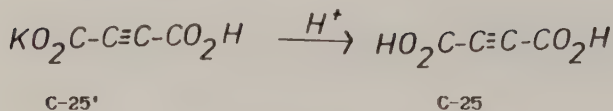
Trimethyltetrolsäure Bu-25¹⁴³:



Phenylpropionsäure P-25¹⁵³:



Acetylendicarbonsäure C-25¹⁶²:



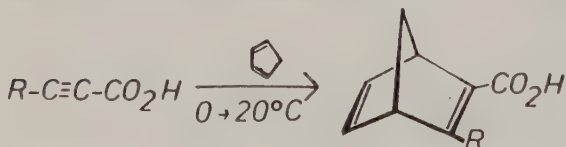
C-25'

C-25

Zu erwähnen ist vielleicht, daß H-25, P-25, C-25 und neuerdings auch M-25 kommerziell erhältlich sind.

3.2. Synthese von 3-substituierten Norbornadien-2-carbonsäuren

Die Diels-Alder-Reaktion zwischen Cyclopentadien und substituierten Propiolsäuren verläuft zum Teil spontan ab. Dies gilt für Propiolsäure H-25²² und für Acetylendicarbonsäure C-25²³.



H-25

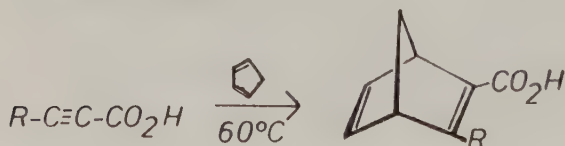
H-26

C-25

C-26

$$R=H, CO_2H$$

Bei etwas erhöhter Temperatur reagieren Trimethylsilylpropionsäure S-25¹³³ und Phenylpropionsäure P-25¹³³:



S-25

S-26

P-25

P-26

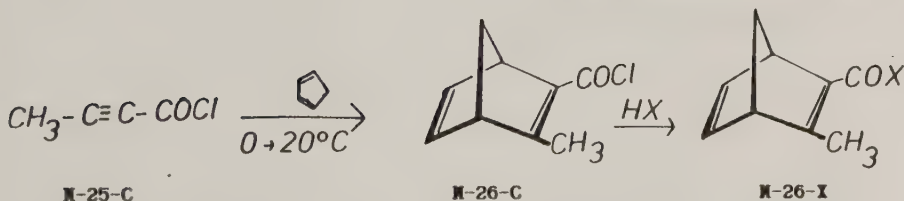
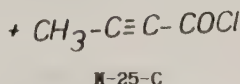
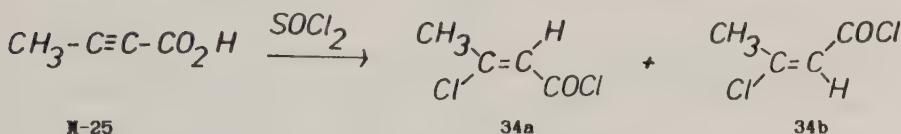
$$R = Si(CH_3)_3, C_6H_5$$

Drastische Bedingungen sind hingegen für die Umsetzungen mit Tetrolsäure **N-25²⁰** und vermutlich mit Trimethyltetrolsäure **B-25** nötig. Wesentlich mildere Bedingungen sind ausreichend, wenn man für die Umsetzung mit Cyclopentadien

nicht die Säuren, sondern die zugehörigen Säurechloride einsetzt²¹⁾. Die Synthese der Säurechloride war jedoch mit Stolpersteinen behaftet:

Mit einer einzigen Ausnahme konnte die literaturbekannte Synthese von P-25-C²²⁾ nicht nachvollzogen werden (vielleicht war das vorhandene P-25 mit Kristallwasser behaftet).

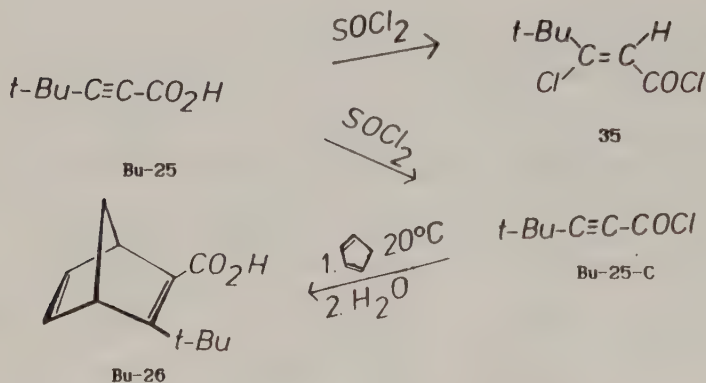
Bei der Umsetzung von M-25 mit Thionylchlorid entsteht ein Dreistoff-Gemisch aus dem gewünschten Tetrolsäure-chlorid M-25-C und den Z- und E-Isomeren 34a und 34b des 3-Chlor-crotonsäure-chlorids im Verhältnis 77:14:9 (Vergleichbare Reaktionen beschreibt z.B. Kishi²³⁾). Durch sorgfältige Destillation isolierte man jedoch hinreichend sauberes M-25-C, welches dann glatt mit Cyclopentadien abreagierte. Aus dem so hergestellten M-26-C ließ sich nun durch Umsetzung mit Wasser M-26 erhalten. Im Verlauf der Arbeit erwies es als Vorteil, daß man M-26-C auch mit Methanol bzw. mit Aminen umsetzen konnte.



Substituentenschlüssel für M-26, für Folgeprodukte und für analoge weitere Verbindungen:

X		X		X	
OH	M-26	Cl	M-26-C	OCH ₃	M-26-E
NH(C ₂ H ₅)	M-26-BA	N(C ₂ H ₅) ₂	M-26-DBA	N(CH ₃) ₂	M-26-A

Analoge Ergebnisse erhielt man bei der Umsetzung von Bu-25 mit Thionylchlorid. Hier entstand neben Bu-25-C zu 10% das Säurechlorid 35 (nur das Z-Isomer). Nach Destillation ist aber Bu-25-C ebenfalls ausreichend sauber, um mit Cyclopentadien eine Diels-Alder-Reaktion einzugehen und nach wäßrigem Aufarbeiten Bu-26 zu ergeben:

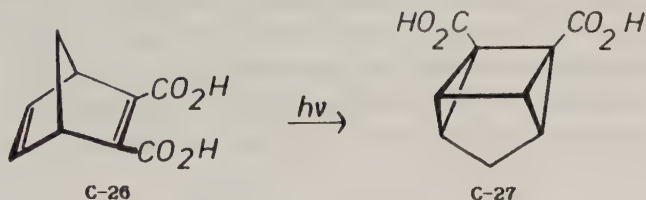


Bleibt noch nachzutragen, daß die oben unerwünscht entstandenen Säurechloride 34a, 34b und 35 bei den erforderlichen Reaktionsbedingungen (etwa 0°C bis etwa 25°C und 1 atm) nicht mit Cyclopentadien reagieren, so daß die entstehende Norbornadiene leicht von verschleppten 3-Chlor-crotonsäure-Verbindungen abtrennbar sind.

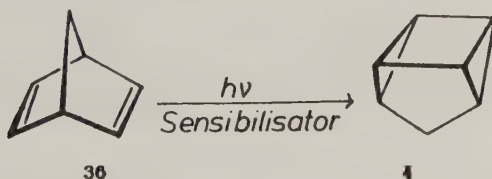
3.3. Bestrahlung von Norbornadienen - Synthese von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäuren.

3.3.1. Allgemeines zur Bestrahlung von Norbornadienen

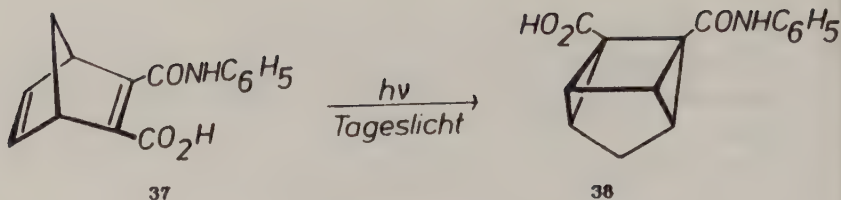
Die erste Quadricyclan-Synthese gelang *Cristol* mit der Photocyclisierung von C-26 zu C-27²⁴⁾.



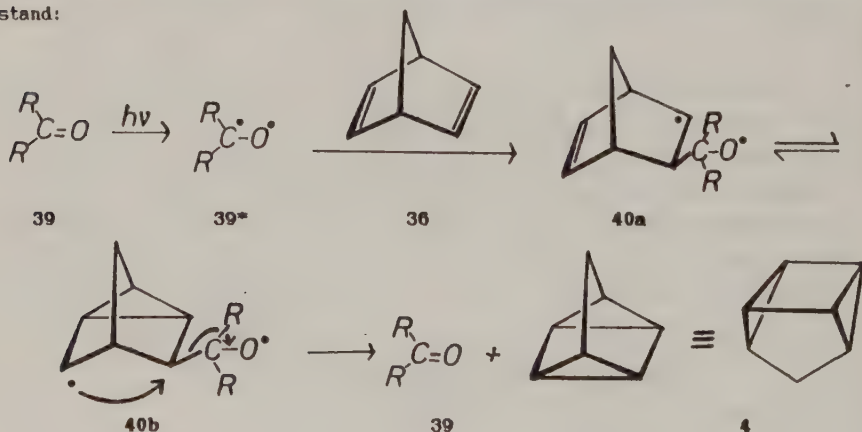
Einige Jahre später folgte *Dauben*, der den Grundkörper, das Quadricyclan **4**, herstellte²⁵⁾. Fast gleichzeitig zeigte *Turro*, daß die Bestrahlung von Norbornadien **36** wesentlich günstiger abläuft, wenn man sensibilisiert bestrahlt²⁶⁾. Als einfache Sensibilisatoren verwendete er Aceton, Acetophenon oder Benzophenon.



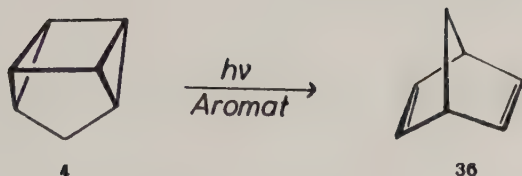
In der Folgezeit wurde die Photocyclisierung von Norbornadien zum einen aus mechanistischen Gründen und zum anderen aus Gründen der Sonnenenergiespeicherung interessant. Erwähnenswert ist in diesem Zusammenhang Verbindung **37**, weil sie bereits im normalen Tageslicht die Isomerisierung zu **38** eingeht²⁷⁾:



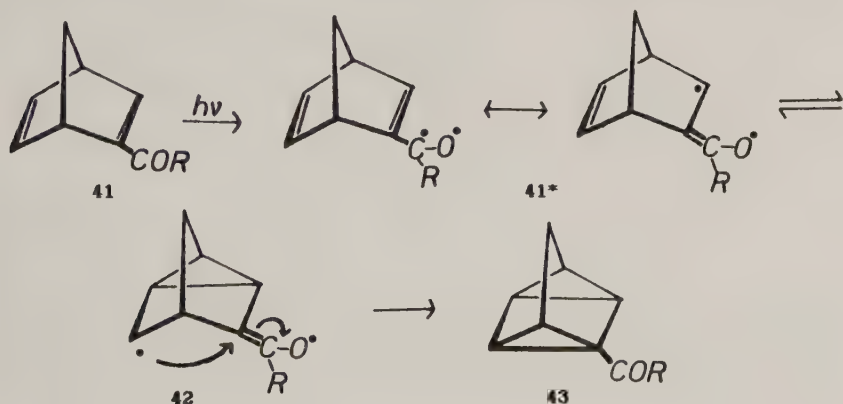
Der Mechanismus der sensibilisierten Bestrahlung kann bislang als nicht völlig geklärt gelten. Vielleicht kommt der Mechanismus-Vorschlag von Tokumaru der Realität am nächsten²⁹. Hierbei soll ein Keton **39** durch Lichtanregung und "intersystem crossing" in den Triplett-Zustand **39*** übergehen. Die Addition an Norbornadien **36** und stufenweise Umlagerungen erbringen nach erneutem "intersystem crossing" Quadricyclan **4** und das Keton **39** im Singulett-Grundzustand:



Hierbei handelt es sich also um ein "Triplett-Quenching" der angeregten Ketone durch Norbornadien. Umgekehrt ist aber auch ein "Fluoreszenz-Quenching" von angeregten Aromaten (Biphenyl, Naphthalin und höher kondensierte Aromaten) durch Quadricyclan möglich, was in der lichtinduzierten Isomerisierung von **4** zu **36** endet²⁹.



Befindet sich in 2-Position der Norbornadiene bereits ein Carbonylgruppe, so sollte sich die Photocyclisierung nach obigem Mechanismus besonders leicht vollziehen, was etwa wie folgt formuliert werden könnte (Analoge Überlegungen über bereits in das Molekül integrierte Carbonylfunktionen siehe z.B. bei Coyle²⁰⁰):

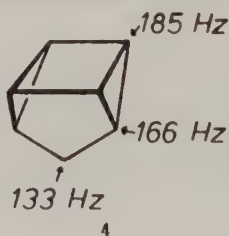


Norbornadiene mit Carbonylfunktionen an C-1 oder C-7 kann man als Moleküle auffassen, die aus einem Norbornadien und einem unabhängigen Sensibilisator zusammengesetzt sind. Die Sensibilisierung findet dann vermutlich intermolekular statt. (Ein weiteres Beispiel wäre 7-Acetoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, siehe Kapitel D.2.1.).

Für Norbornadiene ohne Carbonylfunktion muß also ein Sensibilisator zugefügt und zudem eine relativ lange Bestrahlungszeit in Kauf genommen werden.

3.3.2. Zur Spektroskopie der Quadricyclane - Isomerisierungen der Quadricyclane zu Norbornadienen

Die eindeutige Identifizierung des Quadricyclangerüsts ist spektroskopisch nicht immer ganz einfach. Zwar gibt es für Quadricyclane im Infrarotspektrum Absorptionen bei etwa 3050 cm^{-1} , die aber nicht sehr aussagekräftig sind. Im $^1\text{H-NMR}$ sind die Protonenresonanzen für die Wasserstoffkerne an C-3 mit δ -Werten von etwa 2.0 ppm verwendbar, die restlichen Signale sind aber für eindeutige Aussagen kaum verwertbar. Etwas günstiger sind die Verhältnisse beim $^{13}\text{C-NMR}$. Hohe Unterschiede der $^1\text{H-}^{13}\text{C}$ -Kopplungskonstanten machen auch im Off-Resonanz-Spektrum noch eine einfache Unterscheidung der Resonanzen von C-2 und C-4 von den übrigen Dreiring-Signalen möglich²¹. Für den Grundkörper 4 wurden folgende Kopplungskonstanten bestimmt:



Wesentlich einfacher gestaltet sich die spektroskopische Identifizierung der Quadricyclane, wenn man sie in die entsprechende Norbornadiene überführt. Die Vorteile der Analytik liegen auf der Hand. Wenn auch im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum die Brückenprotonen (an 7-Position, bzw. 3-Position des ehemaligen Quadricyclans) nach wie vor bei etwa $\delta = 2.0$ erscheinen, so werden nunmehr die Brückenköpfe (vormals an 2- und 4-Position des Quadricyclans) bei etwa $\delta = 3.5$ und die Olefine gar bei etwa $\delta = 6.8$. Diese großen Verschiebungsdifferenzen lassen in den meisten Fällen hinreichend genaue Aussagen zu. Analoge Überlegungen gelten für die ^{13}C -Kernspektroskopie. Massenspektren zeigen normalerweise keinen Unterschied zwischen Norbornadien- und Quadricyclan-Material, so daß Aussagen der Massenspektroskopie bezüglich der Identifizierung von Quadricyclan-Strukturen mit Vorsicht betrachtet werden müssen²¹.

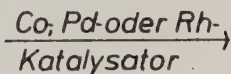
Die Isomerisierung der Quadricyclane ist aber nicht nur aus analytischen Gründen interessant. Wie oben erwähnt (siehe 3.3.1.) werden Quadricyclane als

Träger für die Speicherung von (Solar-)Energie diskutiert. Durch Isomerisierung zu Norbornadien **36** können aus Quadricyclan **4** 24 Kcal/mol an thermischer Energie gewonnen werden³². Interessant sind hierbei katalysiert ablaufende Reaktionen. Insgesamt wurden drei prinzipiell verschiedene Methoden entwickelt, um Quadricyclane wieder in Norbornadiene zurückzuverwandeln:

1. Lösungen von Quadricyclan-Derivaten werden mit Schwermetallverbindungen wie Cobalt-porphyrinen **44** (auch auf polymeren Trägern³³), Palladium(II)-chlorid **45**³⁴ oder Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46**³⁵ versetzt. Zumeist ist binnen kürzester Zeit eine quantitative Umsetzung zu den analogen Norbornadienen zu beobachten.

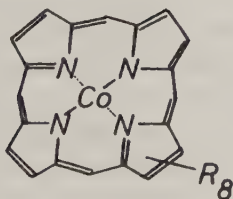


4



36

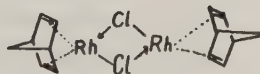
Katalysatoren:



44

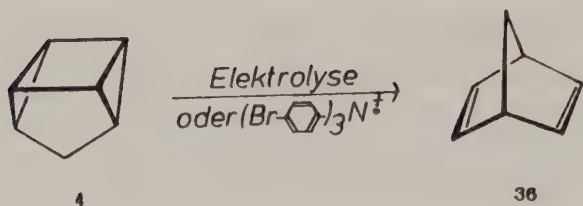


45



46

2. Eine Behandlung von Quadricyclanen mittels Elektrolyse führt über einen Redoxprozeß zu den Norbornadienen³⁶. Diese Art der Reaktionsführung hat den Vorteil, beliebig an und ausschaltbar zu sein. Ebenfalls über Redoxprozesse laufen Isomerisierungen mit Triarylamin-Radikal-Kationen³⁷:



3. Werden Quadricyclane thermisch belastet (d.h. für den Grundkörper auf über 200°C erhitzt), so setzt die "orbitalsymmetrieverbotene" Isomerisierung ein²⁵⁾:



Im Rahmen der vorliegenden Arbeit waren die Quadricyclan-Isomerisierungen nicht nur aus analytischen Aspekten interessant. Auch die Norbornadien-Synthesen profitieren von dieser Reaktion: Das synthetische Potential zu Norbornadienen wird wesentlich vergrößert, da die Derivatisierung eines Quadricyclans zu einem weiteren Quadricyclan automatisch den Weg zu den analogen Norbornadienen eröffnet, die vielfach ohne den Umweg über ein Quadricyclan kaum oder nur äußerst schwer darstellbar sind.

Neue Quadricyclan-Derivate wurden zu diesem Zweck meist mit etwas Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dihodum(I) **46** versetzt, in den meisten Fällen erhält man dann binnen weniger Minuten das entsprechende Norbornadien.

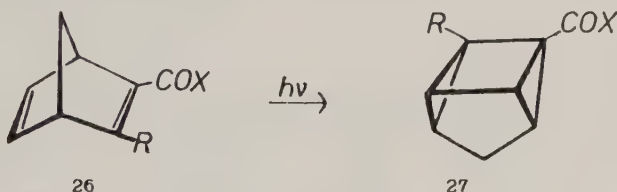
In den folgenden Kapiteln werden viele Quadricyclane neu hergestellt und zumeist auch zu den Norbornadienen isomerisiert. Auch für die Analyse mancher Stoffgemische war die Isomerisierung sehr nützlich, wenn nicht sogar die einzige Möglichkeit zur quantitativen wie qualitativen Analyse der Produktgemische. In den folgenden Kapiteln wird aber meist nicht näher darauf eingegangen. Genauere Hinweise zu diesen Isomerisierungen findet man im Experimentellen Teil.

Am Rande sei noch vermerkt, daß die Quadricyclane beständiger und besser lagerfähig waren als die isomeren Norbornadiene. Diese verfärbten sich an der

Luft viel rascher und zeigten eine größere Polymerisierungstendenz als die entsprechenden Quadricyclane.

3.3.3. Synthese von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäuren

Nach den oben erwähnten mechanistischen Überlegungen verwundert es nicht, daß alle unter 3.2. erwähnten 3-substituierten Norbornadien-2-carbonsäuren 26 bzw. deren Derivate (außer dem Säurechloriden 26-C) beim Belichten glatt (d.h. binnen weniger Stunden bis maximal 16 Stunden) die entsprechen Quadricyclane 27 ergaben. Mit Ausnahme von der Dicarbonsäure C-27²⁴ handelt es sich hierbei um neue Verbindungen. Bekannt waren darüber hinaus noch die Methylester der hier erwähnten unsubstituierten Carbonsäuren H-27-B²⁶ und der Dimethylester der Dicarbonsäure A-27-E^{24,25}.



Die Synthesen für die *tert*-Butyl-quadricyclan-carbonsäure Bu-27 und für das Phenyl-quadricyclan-carbonsäure P-27 waren mit am aufwendigsten, so daß an diesen Systemen keine weiteren Untersuchungen durchgeführt wurden.

Auf der nächsten Seite ist stellvertretend für alle Quadricyclan-carbonsäure-Derivate die ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren der 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure M-27 abgebildet. Die Spektren der anderen Verbindungen sehen sinngemäß ähnlich aus (siehe Experimenteller Teil).

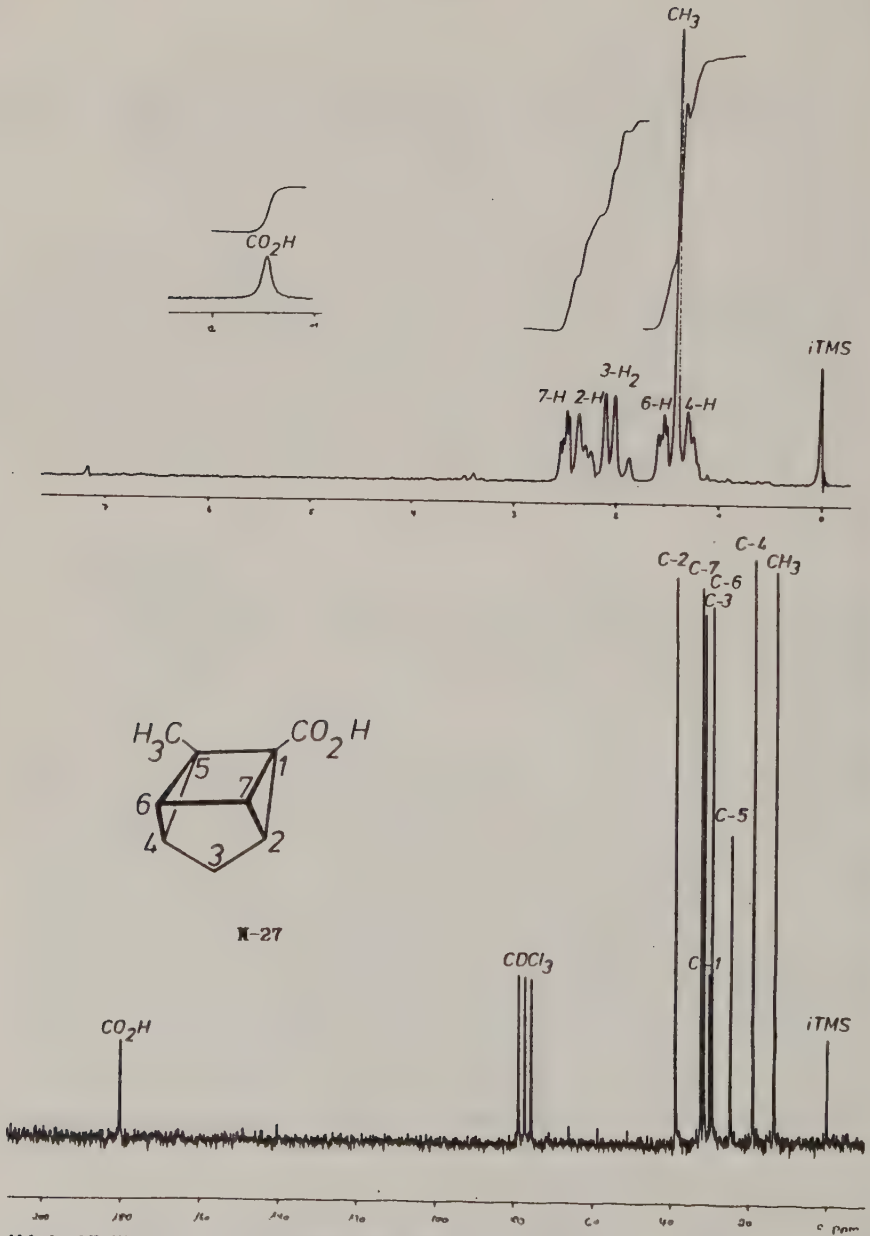
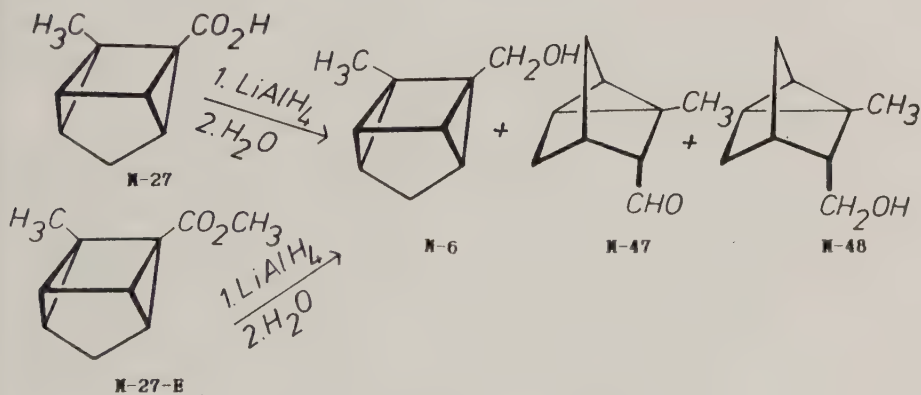


Abb.1: ¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von N-27 in CDCl₃.

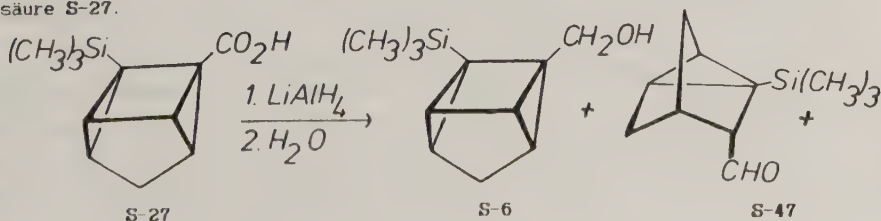
3.4. Reduktion von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäure-Derivaten - Synthese von 5-substituierten 1-Hydroxymethyl-quadricyclane.

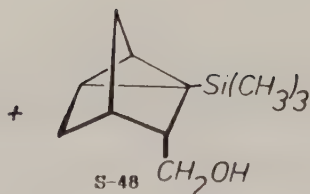
3.4.1. Reduktion von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäuren und -1-carbonsäure-ester

Die Umsetzung von Methyl-quadricyclan-carbonsäure **M-27** mit Lithiumaluminiumhydrid führt zwar als Hauptprodukt zu **M-6**. Es fielen jedoch sofort zwei Nebenprodukte auf: Zum einen war dies der tricyclische Aldehyd **M-47** sowie dessen Reduktionsprodukt **M-48**. Synthetisch wertvoll kann diese Reaktion kaum sein, da im Reaktionsprodukt die tricyclischen Materialien zu über 30% vorhanden sind. Leicht abtrennbar ist der Aldehyd als niedrigst siedende Komponente, während **M-6** kaum von **M-48** abtrennbar ist. Ähnliche Ergebnisse liefert auch die Reduktion von **M-27-E**.

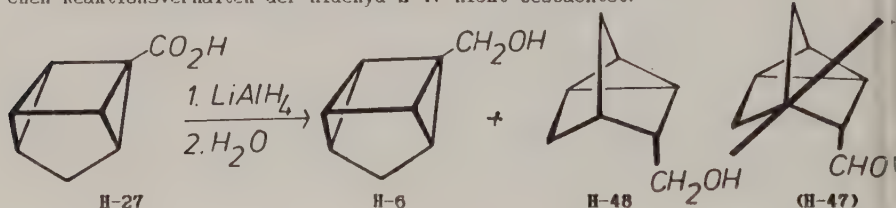


Völlig analog zu **M-27** reagiert auch Trimethylsilyl-quadricyclan-carbonsäure **S-27**.

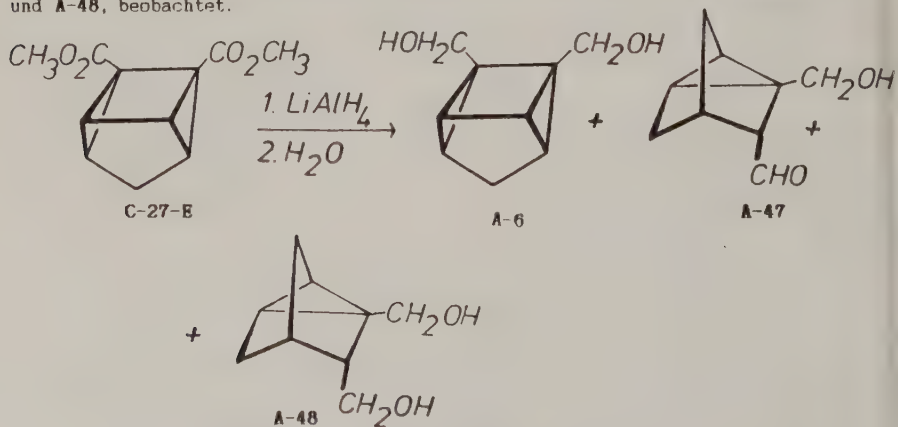




Bei der unsubstituierten Quadricyclan-carbonsäure H-27 wurde bei ähnlichen Reaktionsverhalten der Aldehyd H-47 nicht beobachtet.

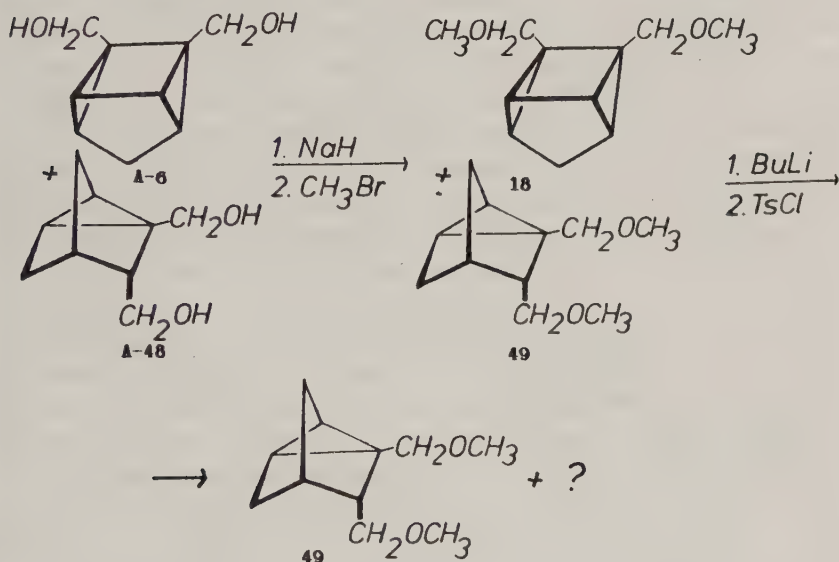


Ein ähnliches Verhalten wird bei der Reduktion des Diesters C-27-B. Neben dem zweiwertigen Alkohol A-6 werden auch hier tricyclische Verbindungen, A-47 und A-48, beobachtet.



Semmler¹ hat dieses Produktgemisch verethert. Beim Versuch, den hierbei erhaltenen Ether 18 durch BuLi zu metallieren und anschließend zu halogenieren (siehe auch Seite 5), isolierte er nur den tricyclischen Ether 49. Semmler betrachtete das Entstehen von 49 als eine Reduktion von 18 mit BuLi. Nach den

hier vorgestellten Ergebnissen ist es jedoch wahrscheinlicher, daß 49 einfach aus der Veretherung von A-48 stammt. Bei der BuLi-Behandlung ist dann 18 in unbekannte Verbindungen derivatisiert worden, während 49 unverändert, aber nunmehr rein isoliert wurde.

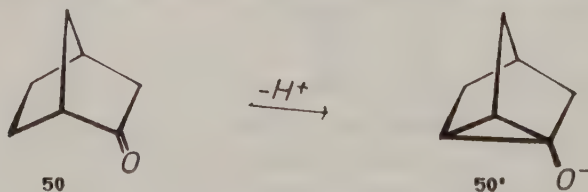


Die Produktverteilung obiger Reduktionen wurde im Fall von der Methylverbindung M-27 mit Gaschromatographie ermittelt, in den anderen drei Fällen S-27, H-7 und C-27 wurden Carbinol-Anteile 6 und 48 jeweils durch die ¹³C-NMR-Integrale der Alkohol-C-Atome annähernd ermittelt. Die Prozentangabe des Aldehyds S-47 stellt die isolierte Ausbeute dar. Somit ergibt sich folgendes Bild:

Eingesetzte Carbonsäure	Anteil in Prozent an Quadricyclyl-alkohol 6	Nortricyclyl-alkohol 48	Nortricyclyl-aldehyd 47	%-Gesamtausbeute
M-27	64	22	14	35
S-27	54	31	27	21
H-7	67	33	0	23
A-27-B	78	22	<1	73

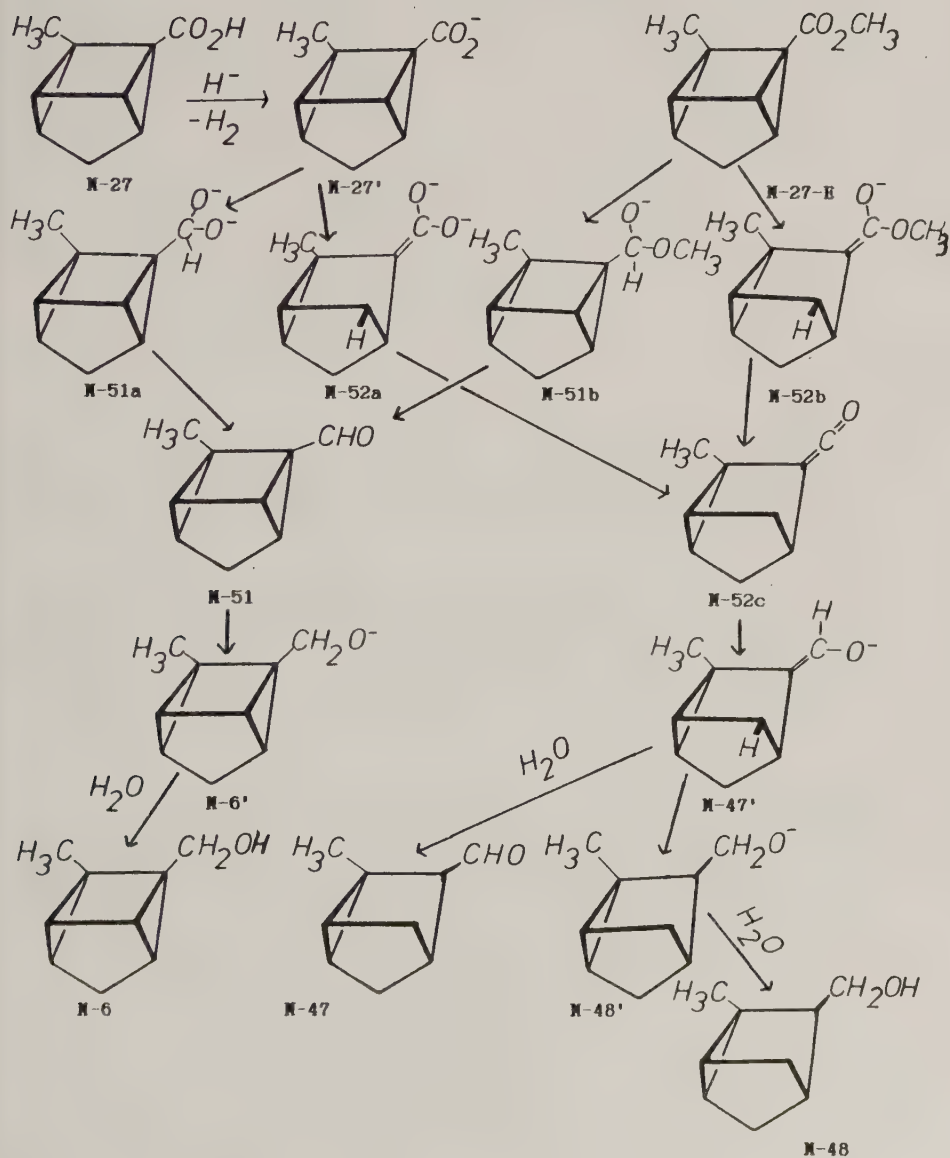
Wie kann man sich nun diese Reduktion mechanistisch vorstellen? Wenn man in 27 das Teilsystem C-7, C-1 und die Carbonylfunktion als Michael-System betrachtet, so führt der Hydrid-Angriff des Lithiumaluminiumhydrids an der Carbonylfunktion im Sinne einer 1,2-Michael-Addition zu 6. Findet der Angriff jedoch an der 7-Position statt, so hat man es mit einer 1,4-Michael-Addition zu tun. Begünstigt wird dieser Reaktionsteilweg dadurch, daß hierbei viel Energie frei wird (Die Hydrierung von Quadricyclan zu Tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan erbringt etwa 60 kcal/mol²⁹). Daß die bei diesem Reaktionsablauf entstehenden Enolate nicht oder nur sehr langsam reduziert werden, steht im Einklang mit der Erfahrung von Lithiumaluminiumhydridreduktionen⁴⁰. Auf Seite 25 ist ein Reaktionsschema für die Reduktion von der Methyl-quadricyclan-carbonsäure M-27 bzw. des Esters M-27-E abgebildet, welches sinngemäß auch für die Reduktionen der Trimethylsilyl-Verbindung S-27, der Quadricyclan-carbonsäure H-27 und des Diesters C-27-E gilt.

Meines Wissens handelt es sich hierbei um das erste Beispiel für eine Reduktion einer gesättigten Carbonylverbindung mit Lithiumaluminiumhydrid, die nicht am Carbonyl-Kohlenstoff stattfindet⁴⁰. Entfernt verwandt hierzu ist die sogenannte Homoenolisierung von Norcampher-Derivaten 50. Hierbei findet der umgekehrte Prozeß wie oben statt. Aus einer Doppelbindung (der Carbonyl-Gruppe) wird unter Aufbau einer Dreiringbindung eine Einfachbindung⁴¹:



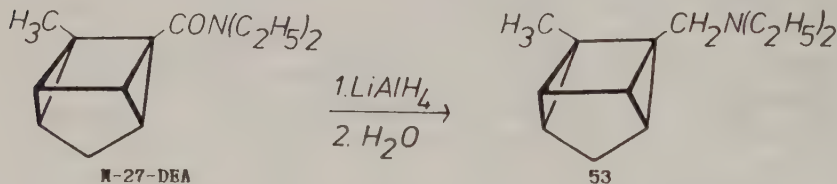
Bei der Reduktion der Quadricyclan-carbonsäuren wurde umgekehrt ein Dreiring gespalten und dafür eine Doppelbindung benachbart zum alten Dreiring gebildet (Vergleiche im Schema auf der vorangehenden Seite die Umwandlungen M-27' → M-52a; M-27-E → M-52b und M-51 → M-47').

Schema zur Reduktion von 5-Methyl-quadricyclansäure **M-27** bzw. des Esters **M-27-E**:

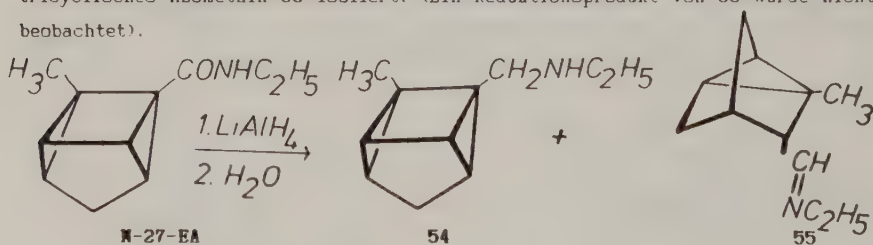


3.4.2. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-~~amiden~~

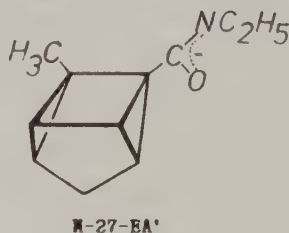
Um die Schwierigkeit der Reduktion von Quadricyclancarbonsäuren, nämlich die Bildung von Nortricyclanen, zu überwinden, wurde die Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-diethylamid **M-27-DEA** sehr interessant (Siehe auch Kapitel 3.5.). Setzt man **M-27-DEA** mit LAH um, so wird ausschließlich das Amin **53** isoliert. Offensichtlich verhindert der Dialkylamin-Substituent die 1,4-Michael-Addition. Warum dies so ist, bleibt unverstanden.



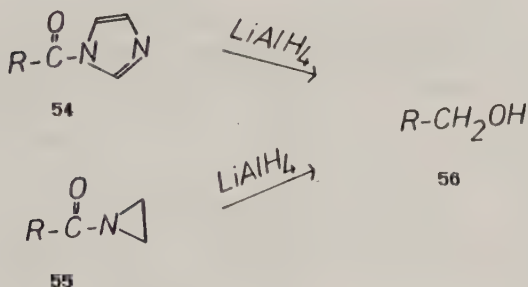
Der Umsatz des Monoethylamids **M-27-EA** mit Lithiumaluminiumhydrid liefert allerdings wieder Produktgemische. Neben dem Amin **54** wird auch zu 7% ein tricyclisches Azomethin **55** isoliert. (Ein Reduktionsprodukt von **55** wurde nicht beobachtet).



Der springende Punkt für die Bildung von Nortricyclanen könnte also die Bildung einer Carboxylatstruktur wie **M-27-EA'** sein. Vermutlich begünstigen solche Anionen den 1,4-Michael-Angriff.

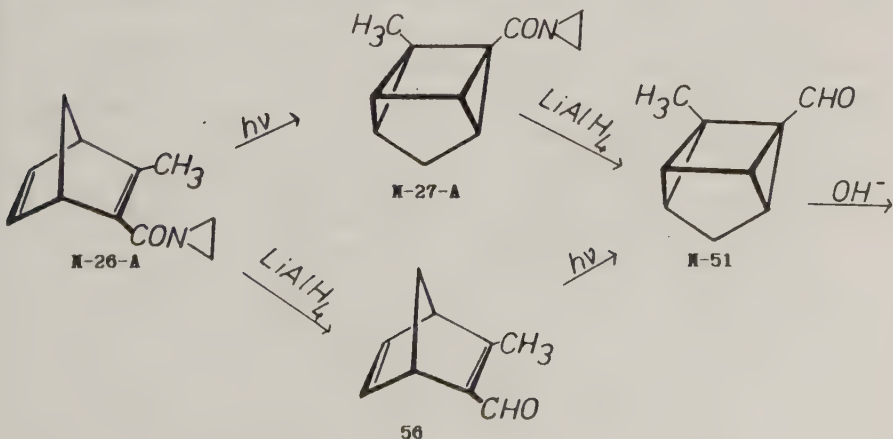


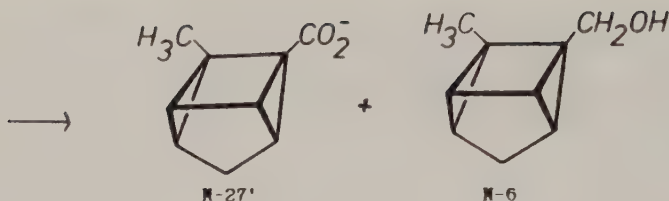
Um nun allerdings wieder zu Alkoholen zu gelangen, muß man die Amide weiter variieren. "übliche" Amide liefern bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid Amine. Säure-Imidazole oder Säure-Aziride ergeben jedoch Aldehyde bzw. Alkohole⁴²:



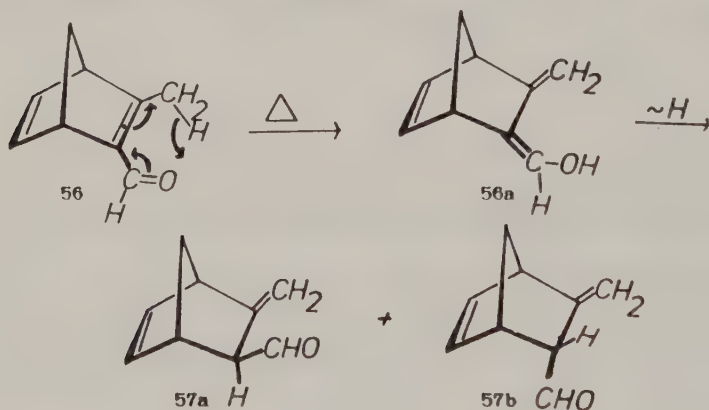
3.4.3. Reduktion von 5-substituierten Quadricyclan-1-carbonsäure-azirididen

Nachdem die Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäuren nur unbefriedigend ablief, war die Frage nach einem Ersatzweg zu **6** gestellt. Die Idee war nun den Quadricyclanaldehyd **M-51** zu synthetisieren, der auf zwei Wegen (siehe nachfolgendes Schema) zugänglich sein sollte. Aus **M-51** sollte dann mittels der Cannizzaro-Reaktion reines **M-6** gewonnen werden.

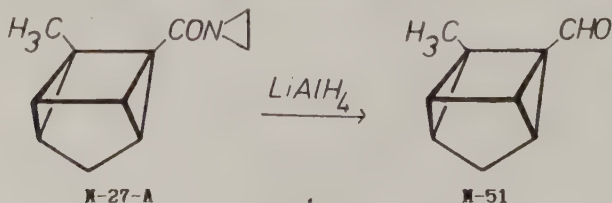


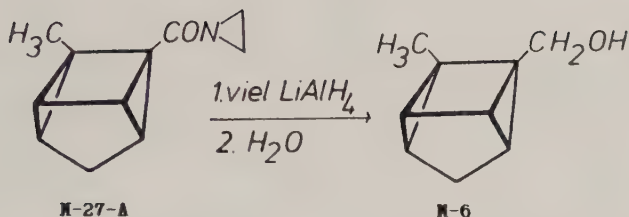


Der Norbornadienaldehyd **56** erwies sich als sehr thermolabil. Diese bekannte Verbindung^{4,5} zeigte bei dem Versuch der Wasserstrahldestillation größtenteils eine 1,5-sigmatrope Umlagerung, so daß man nach Tautomerisierung die zwei Aldehyde **57a** und **57b** erhielt.



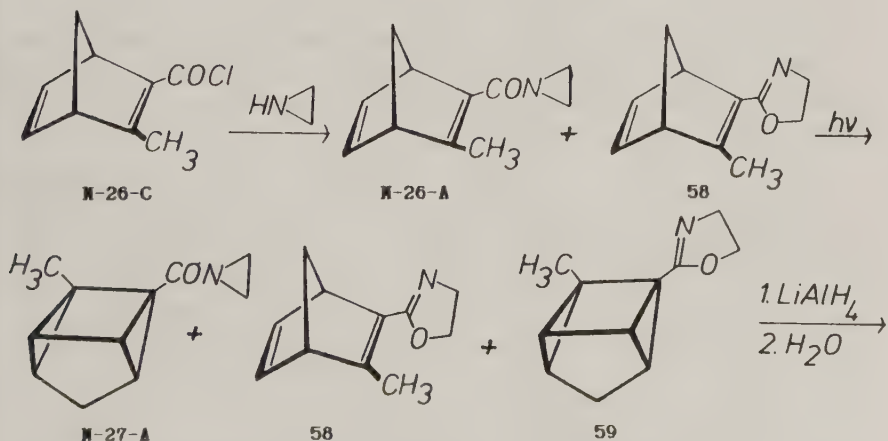
Dieser Weg wurde deshalb nicht weiter verfolgt. Zudem zeigte sich, daß die Reduktion von **M-27-A** unter stöchiometrischem Umsatz den Aldehyd **M-51**, bei überschuß an Lithiumaluminiumhydrid jedoch direkt **M-6** ohne erkennbare Mengen an tricyclischen Material **M-47** und **M-48** lieferte.

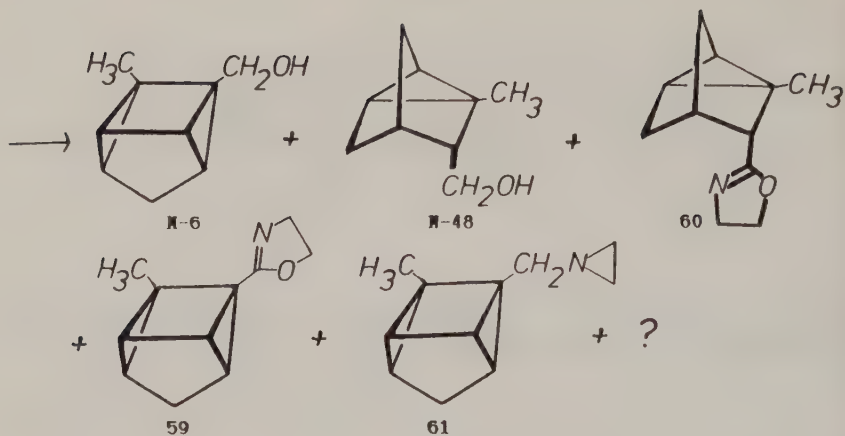




3.4.3.1. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid zu 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan.

Die Synthese von **M-27-A** verläuft, vor allem im größeren Maßstab, nicht ganz glatt. Die Umsetzung des Chlorids **M-26-C** mit Aziridin erbringt oft als Nebenprodukt das Oxazolin **58**, welches bei der Bestrahlung viel langsamer als **M-26-A** zu **59** cyclisiert. Somit wurde zumeist ein Gemisch aus **M-27-A**, **58** und **59** eingesetzt. Nach der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid setzte sich dann das Reaktionsprodukt gemäß GC/MS zu 83.2% aus **M-6**, zu 5.4% aus **M-48**, zu 4.75% aus einem tricyclischen Oxazolin, vermutlich **60**, zu 2,3% aus **59**, zu 1.6% aus Aziridin **61** sowie einigen weiteren Minderkomponenten zusammen.

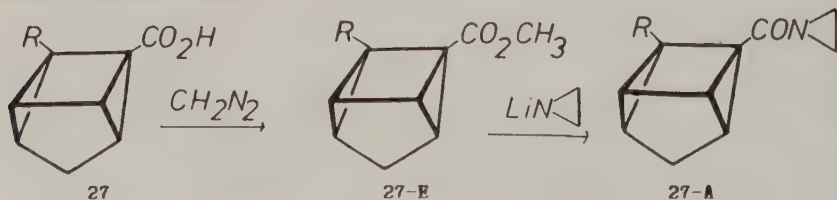




Da die allermeisten Nebenprodukte einen deutlich höheren Siedepunkt als M-6 haben, gelang es, M-8 durch Destillation des Gemischs über eine Vigreux-kolonnen analysenrein zu erhalten.

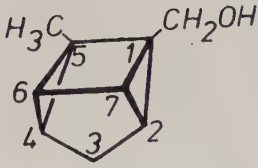
3.4.3.2. Synthese von 1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-quadricyclan und von 1-Hydroxymethyl-quadricyclan

Um die erfolgreiche Synthese zu 6 auch auf andere Systeme als M-6 ausdehnen zu können, mußten sowohl S-27 als auch H-27 in die entsprechenden Aziridide 27-A übergeführt werden. Dies gelang, wenn auch etwas aufwendig, gemäß folgendem Schema:



$\text{R}=\text{H}, \text{Si}(\text{CH}_3)_3$

Die anschließenden Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid bereitete keine Probleme, man erhielt aus S-27-A ausschließlich S-6.



M-6

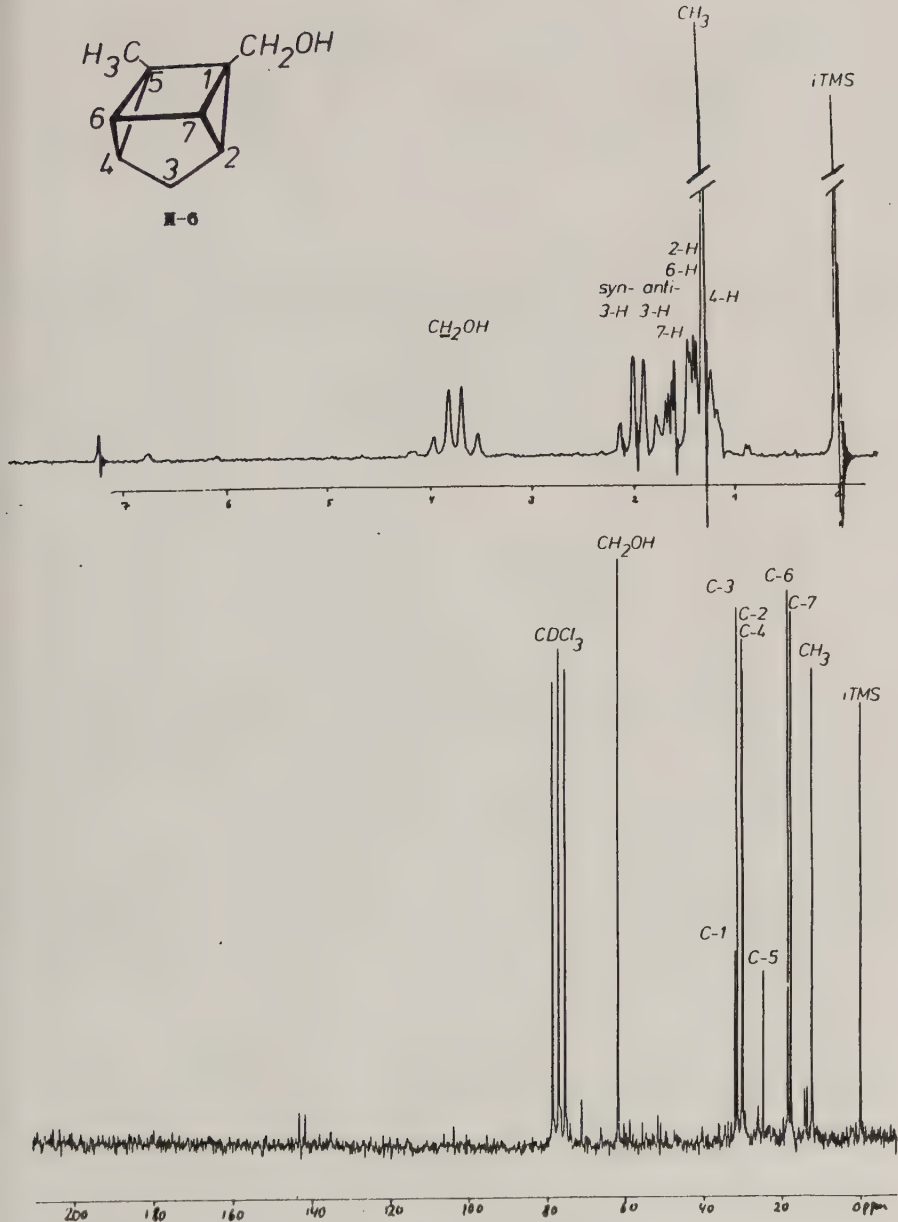
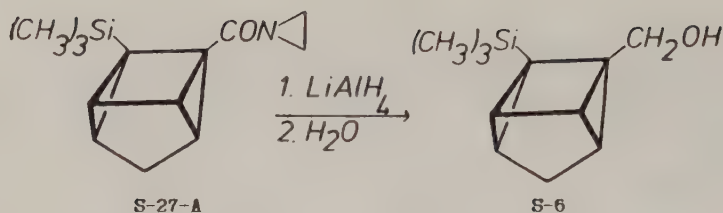
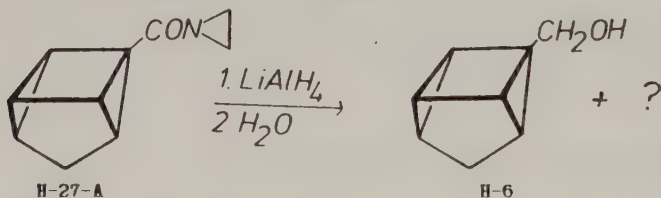


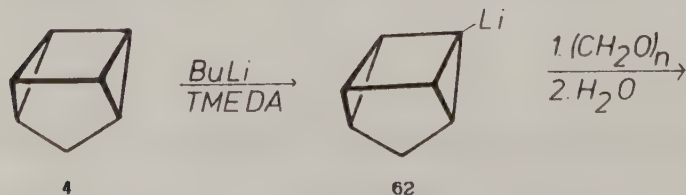
Abb. 2: 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektren von **M-6** in $CDCl_3$.

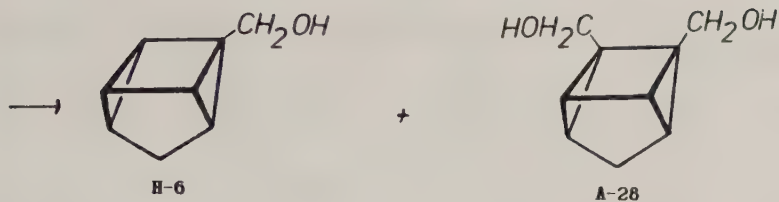


Im Gegensatz dazu steht allerdings das Ergebnis der Reduktion von H-27-A: Zwar ist auch hier das Hauptprodukt der Umsetzung H-6, jedoch enthielt das isolierte Material sehr große Anteile nicht identifizierter stickstoffhaltiger Verbindungen. Reines H-6 konnte so nicht gewonnen werden. Ursache hierfür ist vielleicht der fehlende Substituent in 5-Position, der möglicherweise für einen günstigeren Reduktionsverlauf verantwortlich ist.

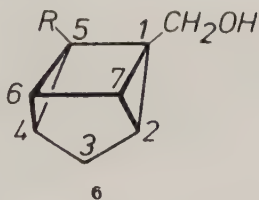


Für H-6 mußte somit nach einer Alternative gesucht werden. Zum einen wäre dies die Literaturmethode ⁶¹ (siehe 2.). Einfacher durchzuführen ist aber vielleicht ein anderer Weg. Umsetzung von Quadricyclan 4 und n-BuLi in Gegenwart von N,N,N',N'-Tetramethyl-ethylendiamin (TMEDA) führt eindeutig zur Lithioverbindung 62⁶¹. Umsetzung mit Paraformaldehyd liefert dann direkt H-6 in anlysenreiner Qualität. Vorweggenommen sei noch (siehe 3.5.), daß aus dem Destillationsrückstand A-6 isolierbar ist, so daß auch ein Weg zu Nortricyclan-freiem A-6 offensteht. Allerdings war das so erhaltene A-6 mit anderen Substanzen verunreinigt.





^{13}C -NMR-Verschiebungen von 5-substituierten 1-Hydroxymethyl-tetracyclo-[3.2.0.0².7.0⁴.6]heptanen in CDCl_3 :



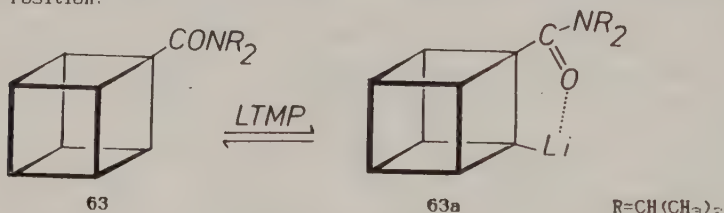
System	C-1	C-2*	C-3	C-4*	C-5	C-6*	C-7*	CH_2OH	R
H-6	29.6	28.0	31.9	24.2	16.6	13.5	16.9	62.2	
M-6	31.5	30.1	31.3	17.5	24.7	29.6	18.4	60.7	12.7
S-6	30.5	29.5	32.3	27.8	14.6	18.2	18.1	63.3	-1.5
A-6	31.4	29.6	31.4	29.6	31.4	18.1	18.1	61.1	61.1

* Die Zuordnung der Paare C-2 und C-4 bzw. C-6 und C-7 konnte auch jeweils umgekehrt sein.

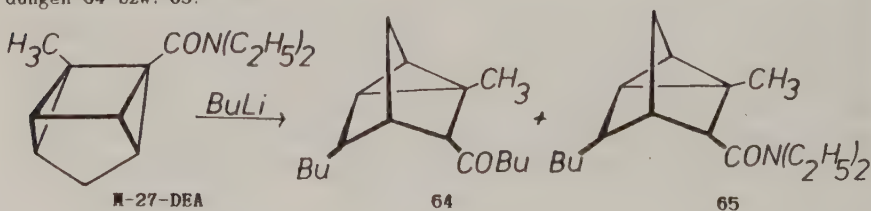
3.5. Zur Metallierung und Derivatisierung von 1-Hydroxymethylquadricyclanen und verwandten Systemen

3.5.1. Erfolgleses

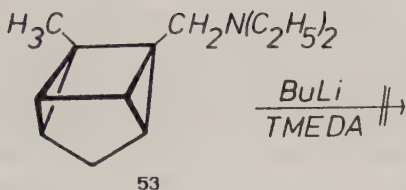
Eaton gelang es, die bekannte ortho-Lithierung aromatischer Systeme⁴⁴ auf das Cuban-Gerüst zu übertragen⁴⁵. Die Umsetzung von Cubancarbonsäureamiden 63 mit Lithiumtetramethylpiperidid (LTMP) erbrachte Metallierung in der "ortho"-Position:



Es lag nahe, dies auf Amide des Quadricyclans zu übertragen. Das System **M-27-DEA** wurde als Modells substanz verwendet. Mit LTMP konnte jedoch keine Metallierung nachgewiesen werden. Mit der stärkeren Basen *n*-BuLi wurde ebenfalls keine Metallierung beobachtet, statt dessen addierte sich das *n*-BuLi entweder an die Carbonylgruppe oder an das Quadricyclangerüst zu den Verbindungen **64** bzw. **65**.

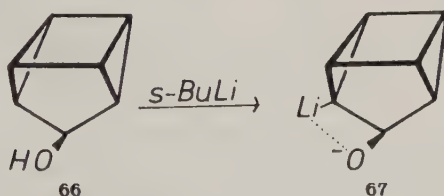


Um diese Additionsmöglichkeit zu verringern, wurde **M-27-DEA** mit LAH zu **53** reduziert, was sich in anderer Hinsicht als sehr fruchtbar erwiesen hat (siehe 3.4.2.). **53** konnte aber weder mit LTMP noch mit *n*-BuLi metalliert werden (Vielleicht war die Reaktionstemperatur zu gering; siehe unten). über den Reaktionsverlauf von **53** mit dem Gemisch aus *n*-BuLi/TMEDA konnten keine eindeutigen Schlüsse gewonnen werden.



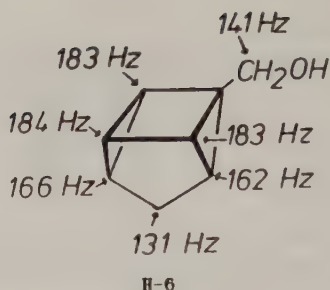
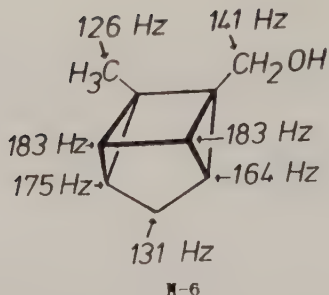
3.5.2. Überlegungen zur Metallierung von 1-Hydroxymethylquadricyclanen

1979 stellte Klumpp die Dreiring-Kohlenstoff-Metallierung von Hydroxymethylcyclopropanen als ein Reaktionsprinzip mit größerer Anwendungsbreite vor⁷¹. Als Quadricyclanvertreter untersucht er 3-Hydroxy-quadricyclan **66** (eine Diskussion dieses Ergebnisses findet man im Kapitel D 2.2.), die zu Metallierung in 2-Position führt:

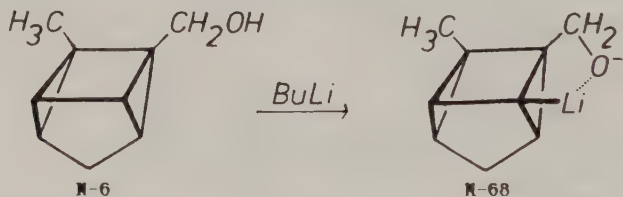


In 1-Hydroxymethylquadricyclanen **6** ist die dazu analoge Position die 1-Position, die kein Proton besitzen kann. Somit ist eine "Vierring-Chelatisierung" wie bei **67** nicht möglich. Das Alkoholat kann als chelatisierender und damit die Metallierung erleichternder Substituent nur über eine "Fünfring-Chelatisierung" wirken. Aber auch hier wird die Unterstützung durch das Alkoholat noch spürbare Erfolge haben. Dieser Effekt läßt eine leichtere Deprotonierung in 2- bzw. in 7-Stellung erwarten, während für weiter entfernte Protonen kein Unterstützungseffekt mehr zu erhoffen ist.

Zum anderen sind im Quadricyclan **4** die Protonen am Vierring wesentlich acider als die Protonen in 2- bzw. in 4-Position (siehe auch Seite 16). Dies äußert sich darin, daß **4** nur in 1-Position deprotoniert wird⁷². Für die Hydroxymethylquadricyclane **M-6** und **H-6** wurden nun ebenfalls die ¹H-¹³C-Kopplungskonstanten bestimmt, die ein Maß für die Acidität der zugehörigen C-H-Bindung darstellt⁷³:

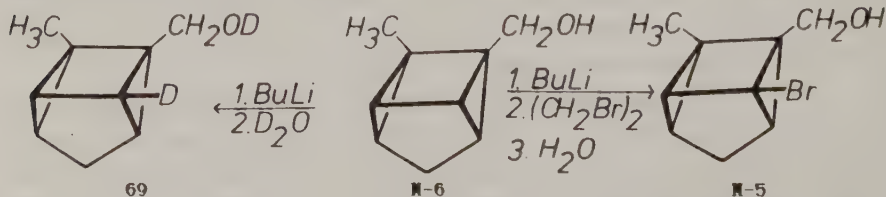


Die Kombination der Überlegungen zur Metallierung, einerseits die Größe des Chelatrings und andererseits die Größe der ^1H - ^{13}C -Kopplungskonstanten, lassen nun für M-6 die Metallierung in 7-Position in relativ hoher Selektivität erwarten:

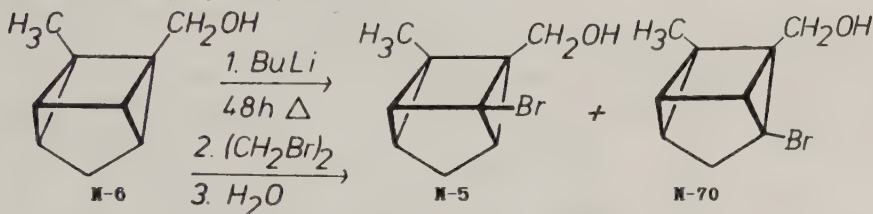


3.5.3. Metallierung und Derivatisierung von 5-Methyl-1-hydroxymethyl-quadracyclan

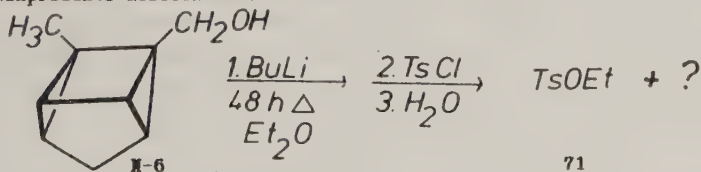
Die erste Umsetzung von M-6 mit n-BuLi lieferte nach zwei Tagen bei Zusatz von Deuteriumoxid zu mehr als 80% 7-Deutero-5-methyl-quadracyclan 69. Wurde mit 1,2-Dibromethan aufgearbeitet, so waren im Spektrum die Signale des Bromids M-5 eindeutig zu erkennen.



Beide Ergebnisse erwiesen sich als nicht voll reproduzierbar. Wiederholungen führten stets zur Isolierung nicht metallierter Edukte. Der gordische Knoten wurde durchschlagen, als erkannt wurde, daß die eingangs erwähnten Metallierungsexperimente Ende Juli bzw. Anfang September (Labortemperatur ca. 30°C) durchgeführt wurden, während die Kontrollversuche an kühleren Tagen vorgenommen wurden. Wurde **M-6** mit *n*-BuLi in Ether 48 Stunden unter Rückfluß erhitzt, so beobachtete man nunmehr stets Metallierung. Die Aufarbeitung mit 1,2-Dibromethan zeigte allerdings, daß die Lithierung nicht einheitlich abgelaufen sein konnte. Gemäß GC/MS entstand zu etwa drei Teilen 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-quadracyclan **M-5**, zu einem vierten Teil 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-methyl-quadracyclan **M-70**.

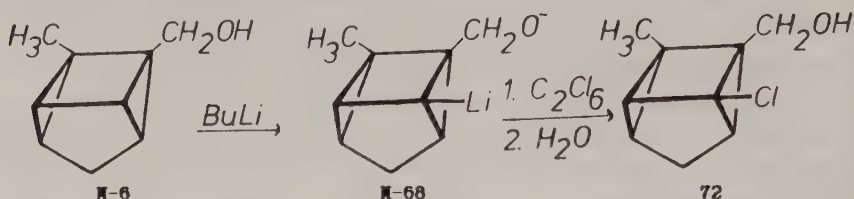


Für spätere Synthesen wäre auch die Darstellung von 1-Chlor-7-hydroxymethyl-6-methyl-quadracyclan **M-72** interessant. Deshalb wurde, wie oben beschrieben **M-6** metalliert und mit dem bewährten Chlorierungsmittel *p*-Toluolsulfonsäurechlorid (TsCl)⁴⁶ umgesetzt. Da aber unter den geforderten Metallierungs-Bedingungen *n*-BuLi mit Ether zwei Tage reagiert hatte, entstand neben dem gewünschten **M-68** reichlich Lithiummethanolat⁴⁷. Im ¹H-NMR-Spektrum des Rohprodukts war nach der Umsetzung mit TsCl dementsprechend nur *p*-Toluolsulfonsäure-ethylester **71** zu erkennen, so daß die weitere Reinigung des Rohprodukts aussichtslos erschien.



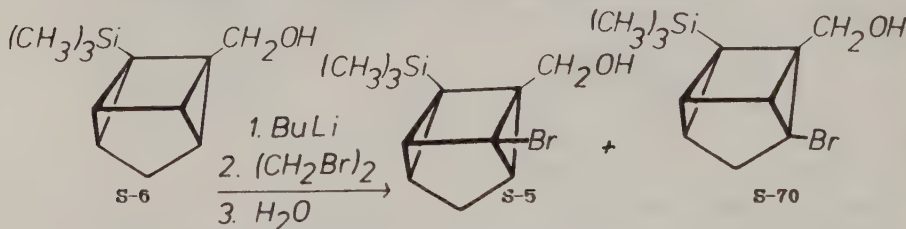
Als günstiger erwies sich die Umsetzung von **M-68** mit Hexachlorethan. Das Chlorid **72** konnte eindeutig identifiziert werden, jedoch war das Produkt noch stark verunreinigt. Da bei dieser Reaktion zudem die Gefahr der Bildung des

hochtoxischen Dichloracetylen⁴⁸ besteht, wurden keine weiteren Versuche unternommen, 72 zu synthetisieren.



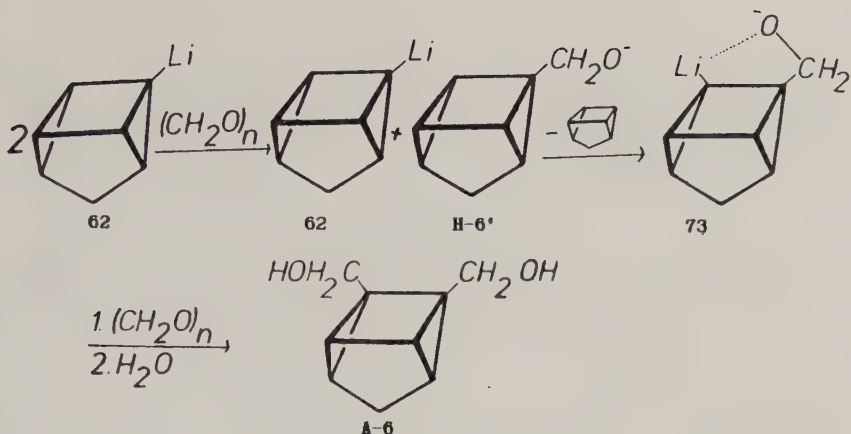
3.5.4. Metallierung von 5-Trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-quadricyclan

Völlig analog zu obigen Ergebnissen läuft die Metallierung von S-6 ab. Nur ist hier die Stereoselektivität noch ungünstiger, man erhält bei Aufarbeitung mit 1,2-Dibromethan ein 9:7-Gemisch der Bromide S-5 und S-70.

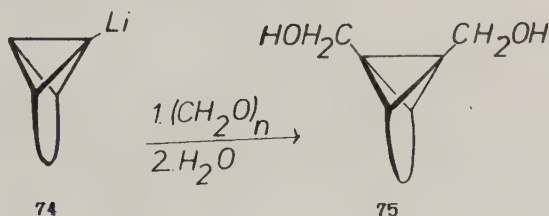


3.5.5. Metallierung von 1-Hydroxymethyl-quadricyclan

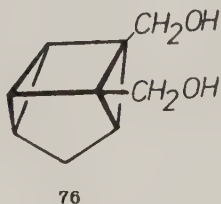
Um das Bild der Metallierungen zu komplettieren, wurde auch das Verhalten von H-6 gegenüber Organolithiumbasen untersucht. Das erste Ergebnis liefert bereits die Synthese von H-6. Bei der Umsetzung des Lithiumsalzes vom Quadricyclan 62 mit Paraformaldehyd entsteht, wie schon erwähnt (siehe 3.4.3), A-8. Vermutlich handelt es sich hier um eine Umprotonierungsreaktion von 62 und dem Anion von H-6. Da im Verlauf der Reaktion von 62 mit Paraformaldehyd gleichzeitig 62 und das Anion von H-6 vorliegen, kann sich das thermodynamisch günstigere Anion 73 bilden.



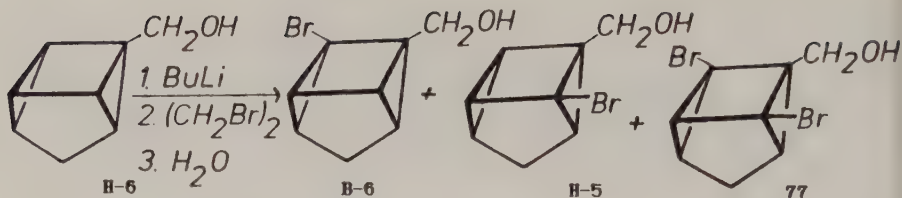
Analoge Ergebnisse sind aus der Chemie überbrückter Bicyclobutane bekannt⁴⁹:



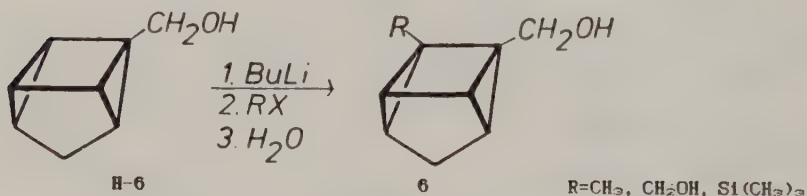
Es entsteht hierbei allerdings nicht nur A-8; aus den Spektren sind auch Hinweise auf **76** zu entnehmen.



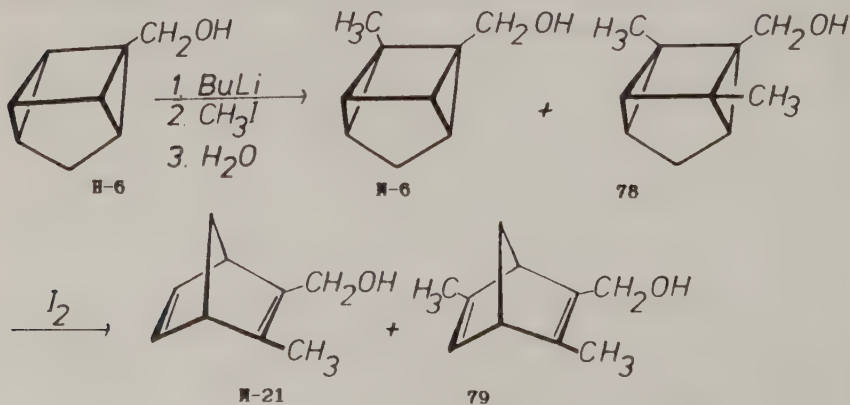
Im Einklang dazu stehen die Ergebnisse, die man erhält, wenn man **H-6** nach Metallierung mit 1,2-Dibrommethan umsetzt. Das Hauptprodukt ist hier **B-6** neben Spuren an **H-5** (<10%). Im Rückstand ist darüber hinaus noch die Dibromverbindung **77** nachweisbar (siehe unten).



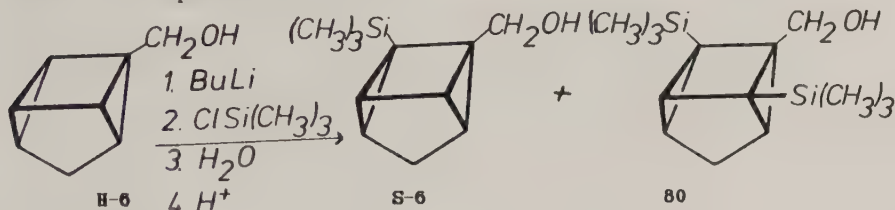
Die hier erhaltenen Ergebnisse der hohen Selektivität der Deprotonierung von H-6 in 5-Position ließen Alternativen zur Synthese von M-6, a-6, S-6 und weiterer Verbindungen vermuten:



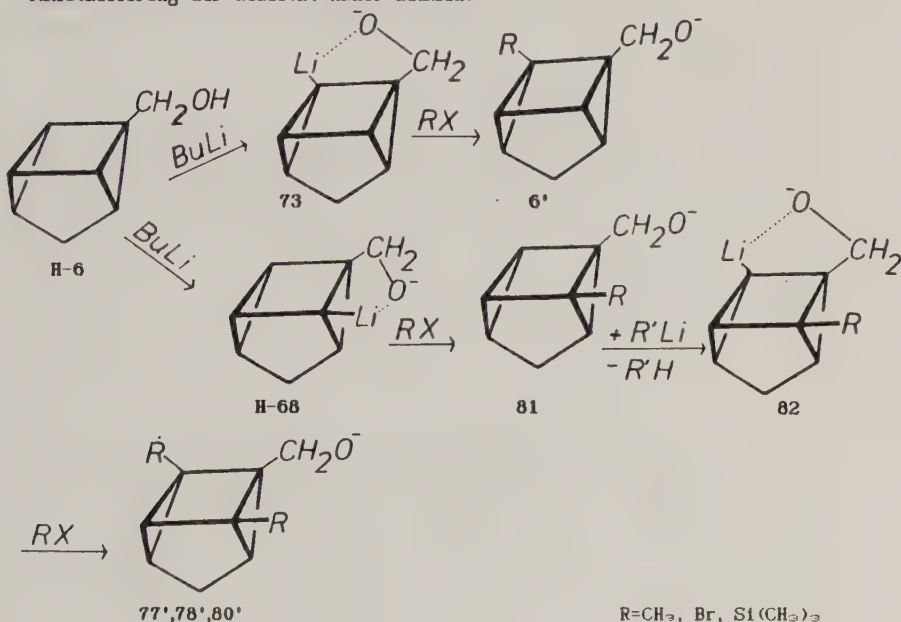
Zu diesem Zweck wurde das metallierte H-6 mit verschiedenen Elektrophilen umgesetzt: Reaktion mit Methyljodid erbrachte nicht das gewünschte M-6, vielmehr wurde M-21 im Gemisch mit Bismethylverbindung 79 isoliert. Es ist anzunehmen, daß das gewünschte Produkt durchaus entstanden ist, Spuren von Iod aber die Isomerisierung zu den Norbornadienen bewirkten⁵⁰⁾. Im einzelnen könnte die Entstehung der Produkte folgenden Weg genommen haben:



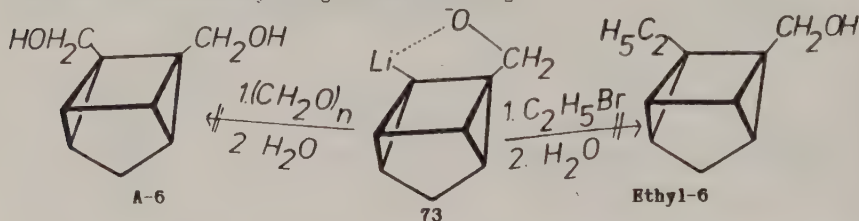
Ähnliche Ergebnisse erhält man beim Umsatz mit Trimethylchlorsilan: Neben S-6 entsteht auch hier eine Bis-Silylverbindung 80. Außerdem wird die Alkoholfunktion ebenfalls silyliert, so daß man die Aufarbeitung noch variieren mußte (siehe experimentellen Teil):



Das Entstehen des Dibromids 77, des Bis-Methylierungsprodukts 78, bzw. der bis-silylierten Verbindung 80 ist wahrscheinlich nicht auf das Vorhandensein von Bis-Anionen zurückzuführen. Vielmehr dürfte das oben erwähnte Konzept der Ummetallierung der Realität näher kommen.



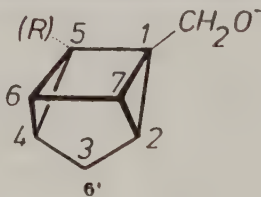
Als Alternative zu 5-substituierten 1-Hydroxymethyl-quadricyclanen konnte sich dieser Weg somit noch nicht etablieren. Auch die Umsetzungen mit Bromethan und Paraformaldehyd zeigten keinen Erfolg:



Das Fehlschlagen der Umsetzung mit Paraformaldehyd verwundert, da ja bei der Herstellung von H-6 auch A-6 entsteht und hier nur dieser Prozeß wiederholt werden sollte. Eine eingehendere Untersuchung wäre hier durchaus noch angebracht.

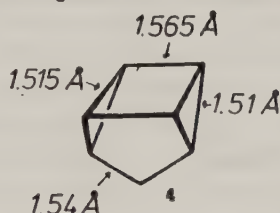
3.5.6. Zum Problem der Stereoselektivität der Metallierung von 1-Hydroxymethyl-quadricyclanen

Wie in den vorangehenden Kapitel beschrieben, wurden die Systeme H-6, M-6 und S-6 im Hinblick auf ihre Metallierungen näher untersucht. Für die Aufarbeitung mit 1,2-Dibromethan ergibt sich somit folgendes Bild:

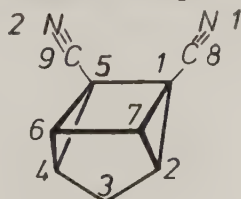


System	Anteil der Bromierung in Prozent in			Gesamtausbeute in Prozent
	2-Position	5-Position	7-Position	
M-6	25	$\frac{1}{2}$	75	67
S-6	43	$\frac{1}{2}$	57	86
H-6	klein	91	9	56

Offensichtlich müssen die eingangs dargelegten Überlegungen zur Selektivität der Metallierung verfeinert werden. Die Acidität der Protonen in 2-, 5- bzw. in 7-Position ist nicht alleinig ausschlaggebend, da sonst eine Deprotonierung in 2-Position nicht erfolgen sollte. Noch erstaunlicher ist die relativ hohe Selektivität für die Metallierung H-6 zugunsten der 5-Position. Vermutlich sind die Chelat-Ringe der entstehenden Lithium-Verbindungen dominant an der Produktbildung beteiligt. Es ist anzunehmen, daß der Abstand zwischen dem Anion-Zentrum und dem chelatisierenden Alkoholat möglichst gering sein sollte, um die Deprotonierung zu begünstigen. Somit stellt sich die Frage, nach der Struktur von Quadricyclanen. Diese ist durch Elektronenbeugung ermittelt worden⁵¹, aus ihr wurden die folgenden Abstände der C-Atome zugänglich:



Röntgenstrukturuntersuchungen von Quadricyclanen sind bislang kaum durchgeführt worden. Die bekannten Strukturen beinhalten entweder keine "normalen" Quadricyclane⁴ oder sie sind nicht vollständig angegeben⁵². Über dieses Manko half erst in jüngster Zeit (als die Metallierungsreaktionen längst untersucht waren) die Untersuchung von 83 hinweg. Aus den publizierten Daten ergeben sich folgende mittlere Abstände und Bindungswinkel⁵³:



Abstände in Å

C(1)-C(2)	1,527
C(1)-C(5)	1,535
C(1)-C(7)	1,525
C(1)-C(8)	1,414
C(2)-C(3)	1,497
C(2)-C(7)	1,488
C(6)-C(7)	1,520
C(8)-N(1)	1,145

Winkel in °

C(2)-C(1)-C(5)	104,2
C(2)-C(1)-C(7)	58,4
C(2)-C(1)-C(8)	126,7
C(5)-C(1)-C(7)	89,8
C(5)-C(1)-C(8)	125,8
C(7)-C(1)-C(8)	130,1
C(1)-C(2)-C(3)	109,1
C(1)-C(2)-C(7)	60,8
C(3)-C(2)-C(7)	110,7
C(2)-C(3)-C(4)	99,5
C(4)-C(6)-C(5)	60,9
C(4)-C(6)-C(7)	104,9
C(5)-C(6)-C(7)	90,3
C(1)-C(8)-N(1)	177,1

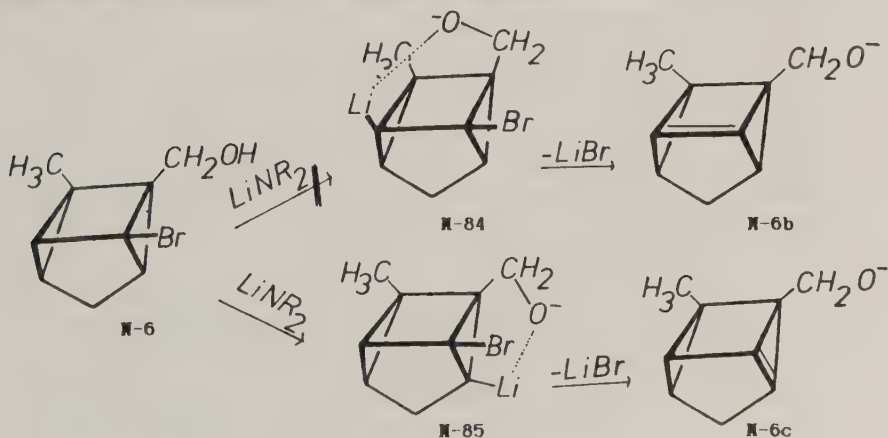
Die Abstände C(1)-C(2); C(1)-C(5) und C(1)-C(7) sind mit etwa 1,53 Å in erster Näherung gleich groß. Der Einfluß auf die Stabilität des Chelatrings ist vermutlich vernachlässigbar. Anders ist es jedoch mit den Bindungswinkeln. Von den relevanten Winkeln ist C(5)-C(1)-C(8) mit 125,8° der kleinste. Die hohe Selektivität der Metallierung von H-6 in 5-Position ist somit zwanglos erklärt. C(2)-C(1)-C(8) ist mit 126,7° der zweitgrößte Winkel, während C(7)-C(1)-C(8) mit 130,1° der größte und somit ungünstigste Winkel ist. Der Chelatring zu C-7 ist somit derjenige, welcher die Anionen am geringsten stabilisiert. Daß immer noch mehr Metallierung in 7- als in 2-Stellung gefunden wird, ist nunmehr auf die bereits erwähnten Aciditätsunterschiede, beruhend auf unterschiedliche Hybridisierungen, zurückzuführen.

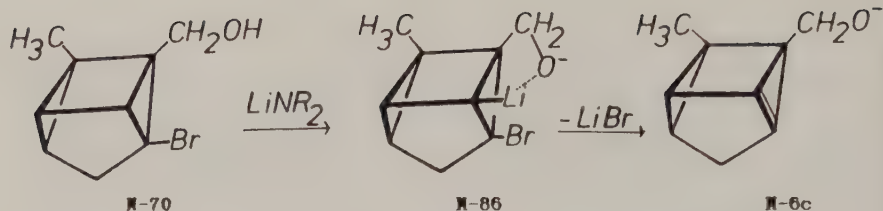
3.6. Reaktionen der neu erhaltenen Bromquadricyclane

3.6.1. Dehydrobromierungsreaktionen an Quadricyclyl-methanol-Derivaten

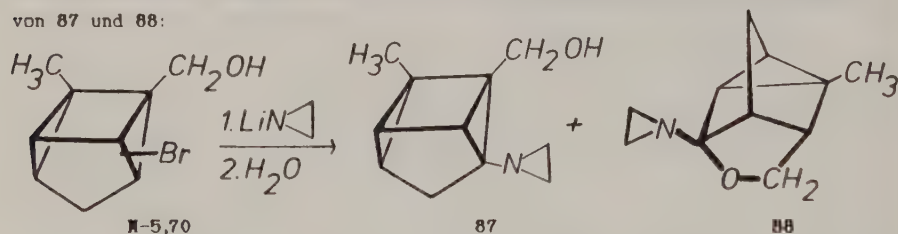
3.6.1.1. Amidbasen und das Gemisch M-5 und M-70

Wie im vorangehenden Kapitel 3.5.3. erläutert, führt die Metallierung von **M-6** und anschließende Bromierung zu den Alkoholen **M-5** und **M-70**. Für eine erneute Deprotonierung der sogewonnen Bromalkohole wird die Chelatierung durch die Alkoholatfunktion nur in den Positionen C-2 bei **M-5** bzw. C-7 bei **M-70** möglich sein, da es sich hierbei um "Fünfring-Chelatierung" handelt. Für die Deprotonierung in anderen Positionen ginge die Chelatierung über noch größere Ringgrößen, was noch ungünstiger wäre (Vergleiche den Einfluß der Größe des Chelatsrings auf die Selektivität der Metallierung von **6**; Kapitel 3.5.6.). Als Schlußfolgerung ergibt sich, daß bei **M-5** eine Deprotonierung in 5-Position wohl kaum eintreten dürfte. Da das hierbei entstehende "Sechsring-Chelat" **84** die unmittelbare Vorstufe für das 1,5-Dehydroquadricyclan **M-6b** ist, ergibt sich, daß aus **M-5** über das "Fünfring-Chelat" **M-85** das 1,2-Dehydroquadricyclan **M-6c**, nicht aber **M-6b** aus **84**, entstehen sollte. Aus dem "Fünfring-Chelat" **86**, welches aus **M-70** gebildet wird, entsteht dann ebenfalls **M-6c**.

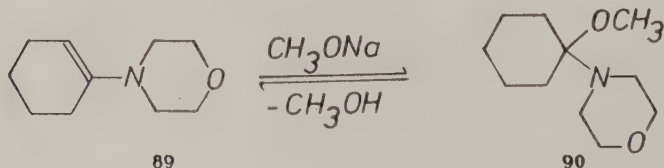




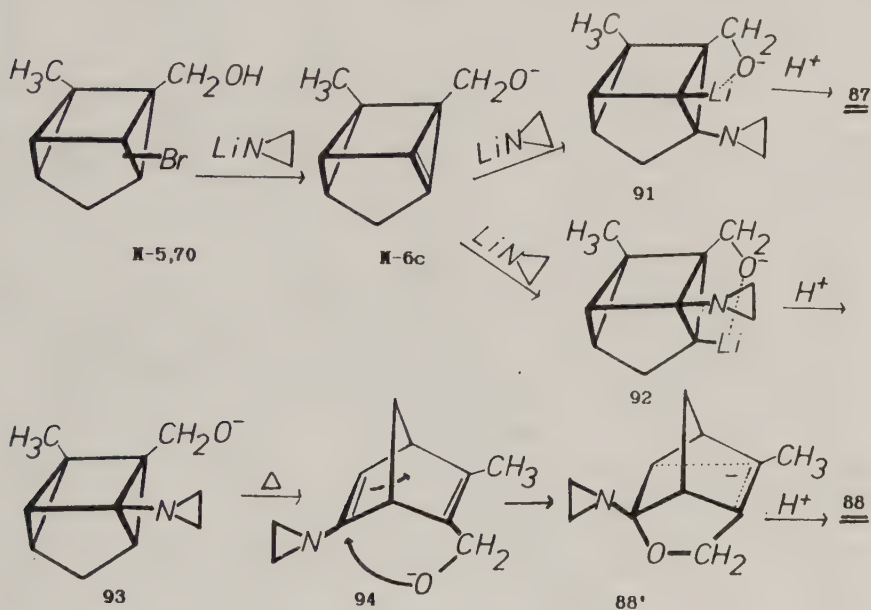
Bei der Umsetzung mit Lithiumaziridid wurden die obigen Überlegung bestätigt. Aus dem 3:1-Gemisch von M-5 und M-70 entstand hierbei das 3:2-Gemisch von 87 und 88:



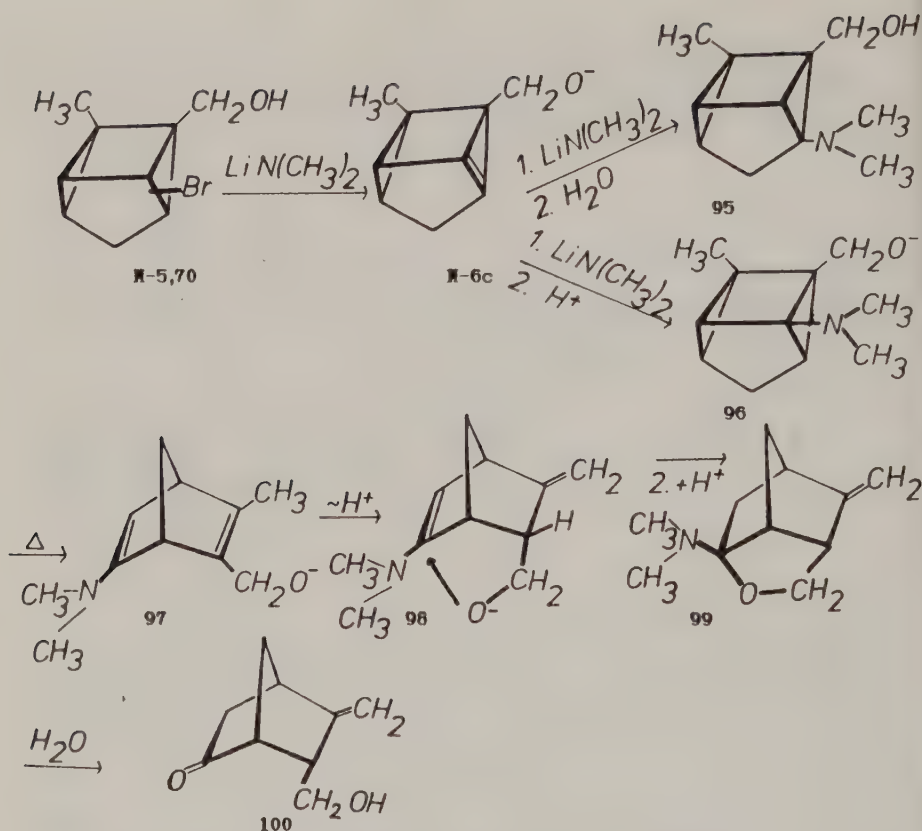
Die Erklärung für das Entstehen von 87 bzw. von 88 geht von der Bildung des 1,2-Dehydroquadracyclans M-6c aus. Nach der Bildung dieser reaktiven Zwischenstufe addiert sich Lithiumaziridid. Addiert sich der Aziridinyl-Rest an der 2-Position, so entsteht das etwas stabiler Anion 91, bei Addition in 1-Position bildet sich 92. Die Protonierung von 91 führt dann zu 87. Protonierung von 92 ergibt 1-Aziridinyl-quadracyclan 93. Von 1-Aziridinyl-quadracyclan ist bekannt, daß es bei thermischer Belastung leicht in das entsprechende 2-Aziridinyl-norbornadien übergeht⁴⁴. Dasselbe Schicksal wird auch 93 erleiden. Das dabei entstehende Norbornadien 94 ist zugleich ein Enamin. Enamine können Alkoholate (Thiolate, Cyanide) zu Hemiaminalen addieren⁴⁴. So ergibt z.B. 1-Morpholino-cyclohexan 89 mit Natriummethanolat 1-Methoxy-1-morpholino-cyclohexan 90 (siehe Experimenteller Teil):



Analoges geschieht mit 94, und die Entstehung von 88 ist ebenfalls erklärt. Es sei im nachfolgendem Schema noch einmal der vorgeschlagene Reaktionsablauf aufgezeigt.



In einem analogen Experiment wurde nunmehr nicht Lithiumaziridid, sondern Lithiumdimethylamid mit dem Gemisch aus M-5 und M-70 umgesetzt. Es konnte dabei das Hemiaminal 99 rein isoliert werden. Der Versuch, das vermutlich mit-entstandene Quadricyclan 95 zu identifizieren bzw. zu charakterisieren, schlug fehl. Daß hierbei ein anderes Hemiaminal 99 (im Vergleich zu 88) entsteht, kann zwei Gründe haben. Entweder ist die Heminal-Bildung hier langsamer, so daß aus der Methyl-Gruppe im Basischen schnell eine *exo*-Methylen-Gruppe werden kann (Vergleichbares beschreibt z.B. Whiting¹⁰); oder nach Alkoholat-Addition wird an einer anderen Stelle als im Lithiumaziridid-Fall protoniert, so daß die Isomerisierung erst zum Abschluß erfolgt. Die erhaltene Verbindung ist nicht sehr stabil. Mit Wasser ergibt sie langsam das Keton 100.



Die bislang erhaltenen Ergebnisse lassen sich zwanglos über das Auftreten von **M-6c** erklären. Die Bildung des freien Brückenkopf-Olefins **M-6c** ist aber viel plausibler²¹, wenn es gelingt, Fremdnukleophile zu addieren oder gar Diels-Alder-Addukte zu erhalten. Zu diesem Zweck wurde das Gemisch aus **M-5** und **M-70** mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiophenolat bzw. Lithiumthiomethanolat umgesetzt.

Bei der LDA-Einwirkung auf das Gemisch aus **M-5** und **M-70** in Gegenwart des Thiophenolats entsteht neben den Addukten des Diisopropylamids auch ein (oder zwei?) Addukt des Thiophenolats **101**. Es kann also ein Fremdnukleophil im Laufe der Reaktion eingebaut werden. Eine genaue Bestimmung der Produkte bzw. der Produktverteilung wurde nicht durchgeführt.

$N(CH_3)_2$

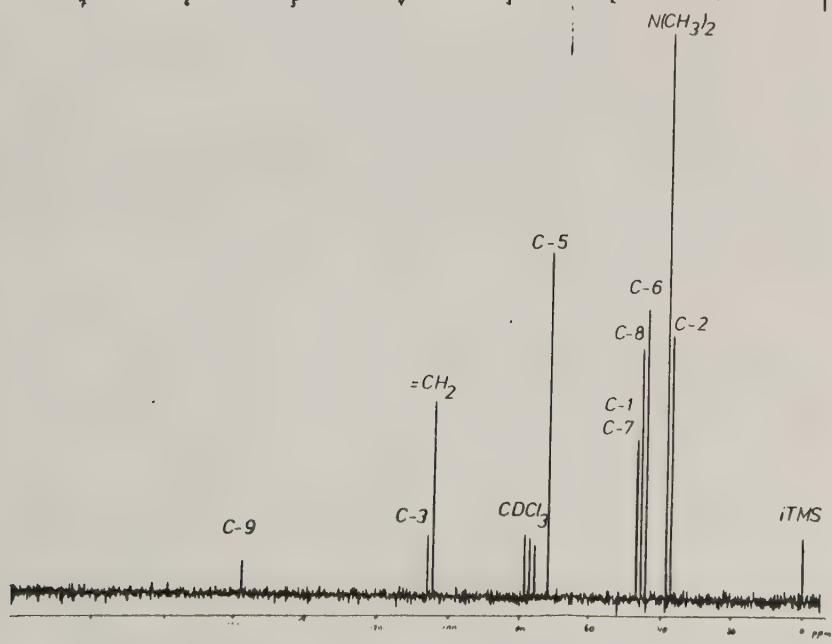
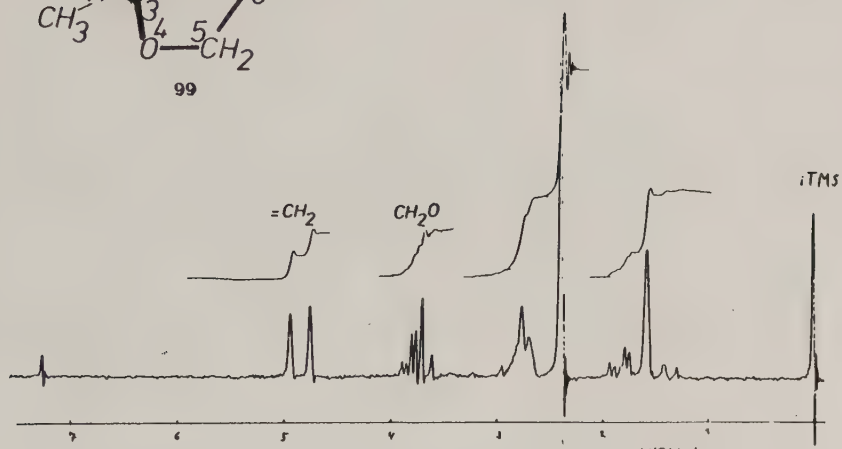
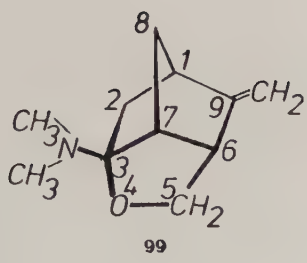
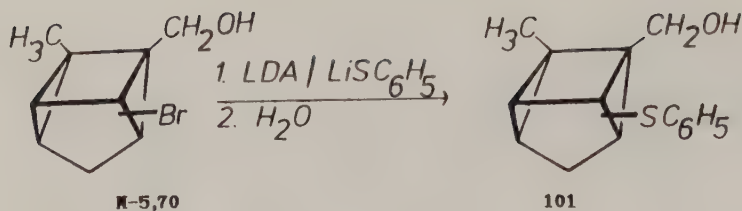
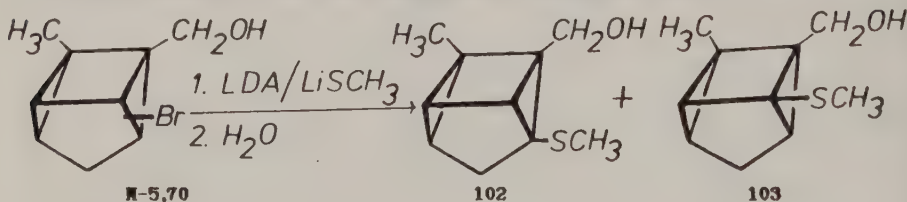


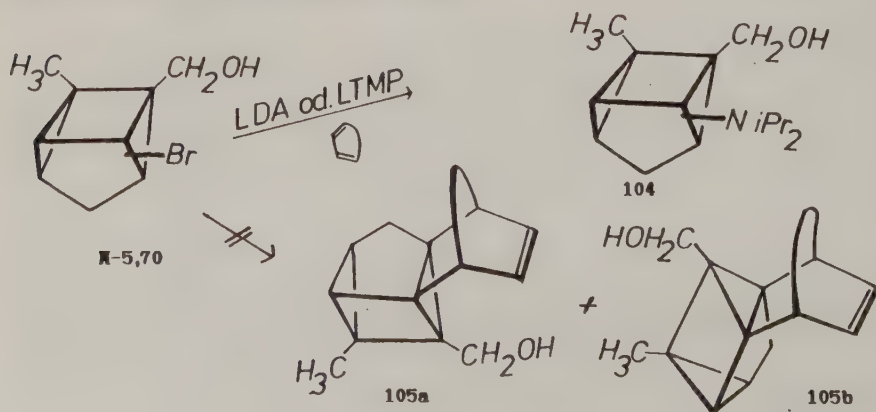
Abb.3: 1H -NMR- und ^{13}C -NMR-Spektrum von 99 in $CDCl_3$.



Leichter zu analysieren war hingegen das Produkt der Umsetzung des Gemisches aus M-5 und M-70 mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiomethanolat: Die beiden Isomeren 102 und 103 entstanden im Verhältnis 2 zu 3.

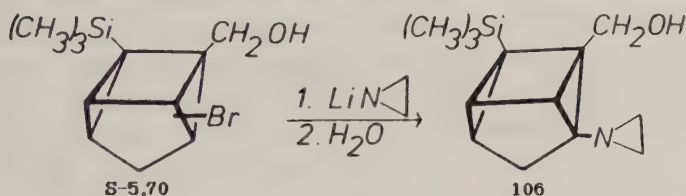


Um das Bild vollends abzurunden, wäre ein Diels-Alder-Addukt von M-6b wünschenswert. Dazu wurde das Gemisch aus M-5 und M-70 mit LDA oder Lithiumtetramethylpiperidid in Gegenwart verschiedener Diene zur Reaktion gebracht. Es gab zwar die nicht näher identifizierten Diisopropylamidaddukte 104 von M-6b, Hinweise auf die Wunschverbindungen 105 konnten jedoch nicht erhalten werden. Möglicherweise verhindert die zur Olefin-Funktion nachbarständige Alkoxy-Gruppe den Angriff der Diene.



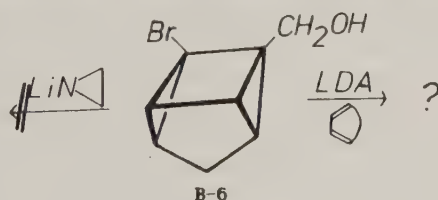
3.6.1.2. Dehydrobromierungsreaktion am Gemisch aus S-5 und S-70

Die Umsetzung des Gemisches aus S-5 und S-70 mit Lithiumaziridid wurde in einem sondierenden Experiment untersucht. Das Ergebnis ist ähnlich der Umsetzung des Gemisches M-5 und M-70 mit Lithiumaziridid (siehe oben). Als ein Produkt konnte die Aziridinyl-Verbindung 106 isoliert werden.



3.6.1.3. Dehydrobromierungsreaktionen an B-6

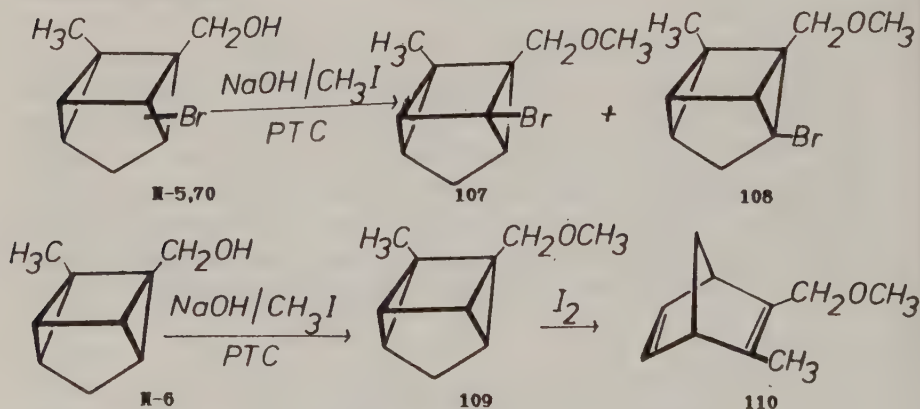
Setzt man B-6 mit Lithiumaziridid um, so kann man keine Reaktion beobachten. Offensichtlich ist die Basizität des Aziridids zu gering, als daß ohne die Unterstützung durch die Alkoholatfunktion, die hier relativ weit vom abzuspaltenden Proton in 6-Position entfernt ist, noch eine Olefinbildung möglich ist. Einwirkung von LDA auf B-6 in Gegenwart von Dienen führte nur zur Zerstörung des Edukts, ohne daß definierte Produkte isoliert werden konnten. Unter den gewählten Bedingungen war es hier nicht möglich, ein Derivat der bekannten⁴⁾ Abfangprodukte des 1,7-Dehydroquadracyclans zu erhalten.



3.6.2. Derivatisierungsreaktionen der Alkoholfunktion der erhaltenen Bromalkohole

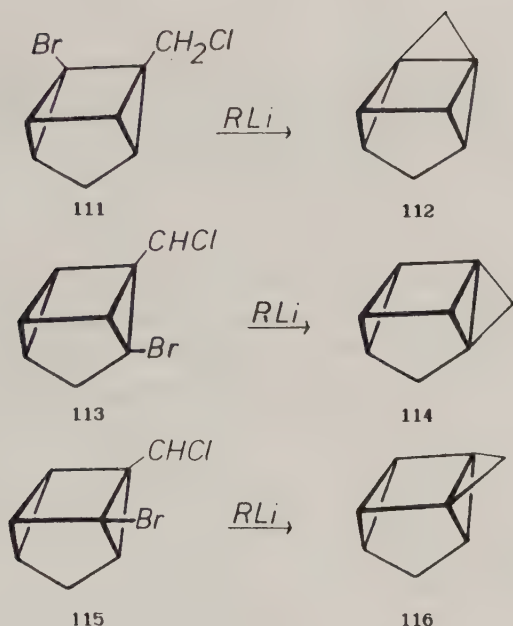
3.6.2.1. Veretherung

Da die oben beschriebenen Reaktionen nur zu Derivaten des 1,2-Dehydroquadracyclans führten, ist es wünschenswert, die lenkende Wirkung des Alkoholats zu dämpfen bzw. aufzuheben. Eine Möglichkeit hierzu besteht darin, die Alkoholfunktion in den Ether zu überführen. Dies gelingt am Gemisch **N-5/** **N-70** leicht durch die Williamson'sche Ethersynthese unter Phasentransferbedingungen (PTC). Am Rande sei bemerkt, daß dieselbe Reaktion bei **N-6** den isomerisierten Ether **110** ergibt. Der Brom-Substituent verhindert also offensichtlich die Isomerisierung durch Iodspuren, die im Methyljodid enthalten sind (siehe auch Seite 40).

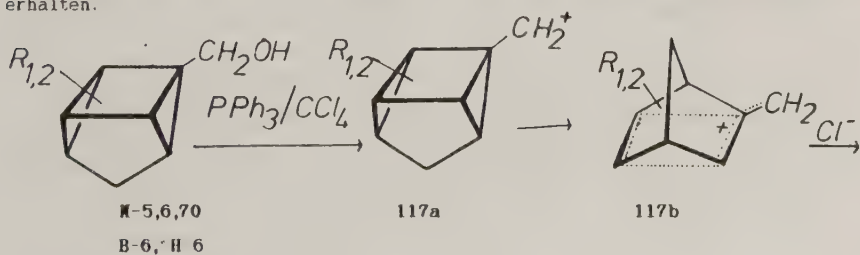


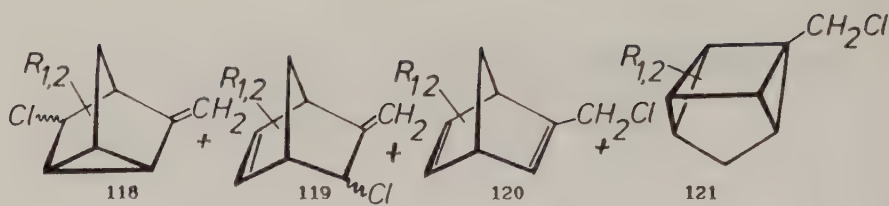
3.6.2.2. Umwandlungen in Chloride bzw. in Ester

γ -Brom-alkohole sind für die Synthese von [1.1.1]Propellanen geeignete Vorstufen, wenn sie in die analogen 1-Brom-3-chlor-Verbindungen übergeführt werden²⁵⁾. Es liegt nahe, dieses auf die entsprechenden Quadracyclane zu übertragen, um so die [3.2.1]-, [3.1.1]- bzw. [2.1.1]Propellane **112**, **114** bzw. **116** erhalten zu können.



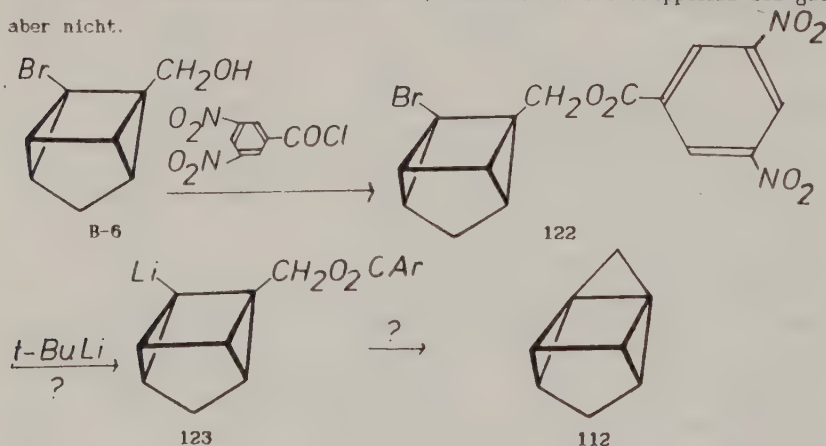
Zu diesem Zweck wurde sowohl B-6, das Gemisch M-5/M-70 als auch zu Vergleichszwecken H-6 und M-6 der "Appel"-Reaktion⁵⁵⁾ unterworfen. Diese Reaktion läuft vermutlich über das Kation 117a ab. Letzteres "isomerisiert" dann zu dem nichtklassischen Kation 117b⁵⁶⁾, welches Chlorid aufnimmt. Dementsprechend wurden nach der Umsetzung der oben erwähnten Quadricyclane mit Triphenylphosphin/Tetrachlorkohlenstoff nur bi- und tricyclische, aber nur selten und nie sauber tetracyclische Verbindungen gemäß nachstehendem Schema erhalten.





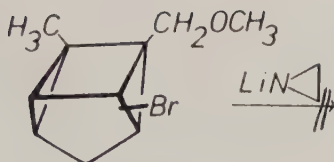
R=H, Br, CH₃

Nachdem die Brom-chloromethylquadricyclane nicht zugänglich sind, wurde stellvertretend B-6 verestert. In Analogie zur bekannten Veresterung von H-6 durch Tabushi¹¹ wurde der Ester 122 hergestellt. Eine sondierende Umsetzung mit t-BuLi zerstörte zwar diesen Ester, Hinweise auf das Proppellian 112 gab es aber nicht.



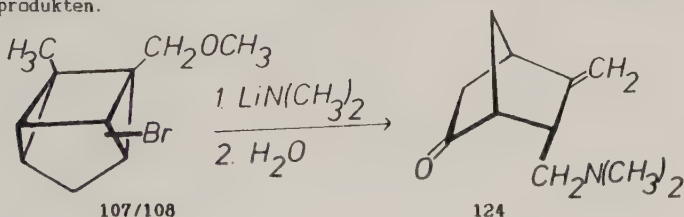
3.6.3. Umsetzung des Ethergemisches 107/108 mit Amid-Basen

Das unter 3.6.2.1. beschriebene Ethergemisch aus 107 und 108 wurde mit Lithiumaziridid zur Reaktion gebracht. Es trat aber keine Umsetzung ein, d.h. die Basizität des Aziridids ohne die Unterstützung einer Alkoholat-Funktion reicht nicht aus, um die Eliminierung von Bromwasserstoff zu bewirken.



107/108

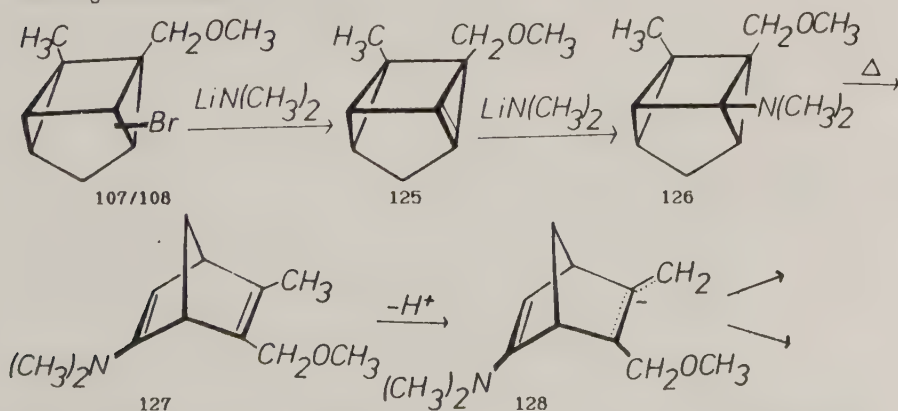
Die Reaktion von Lithiumdimethylamid mit dem Ether-Gemisch 107/108 war hingegen erfolgreich. Es konnte das Aminoketon 124 isoliert werden. Es ist dies das Hauptprodukt neben vielen anderen nicht identifizierten Nebenprodukten.



107/108

124

Die Struktur von 124 ist nicht völlig gesichert. Die Position der Carbonyl-Funktion konnte nicht eindeutig ermittelt werden. 124 könnte gemäß nachfolgendem Schema entstanden sein:



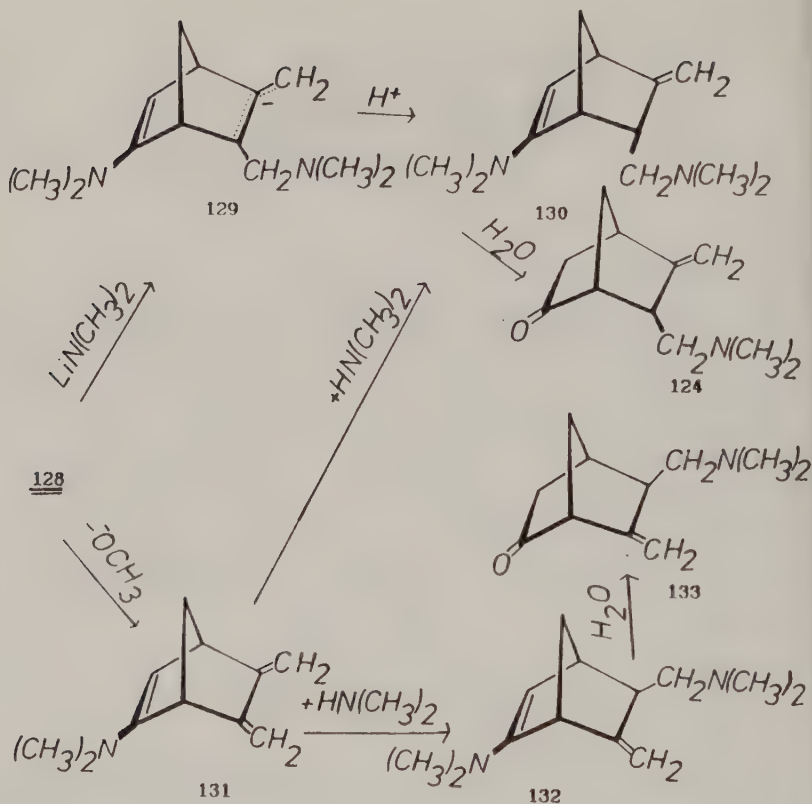
107/108

125

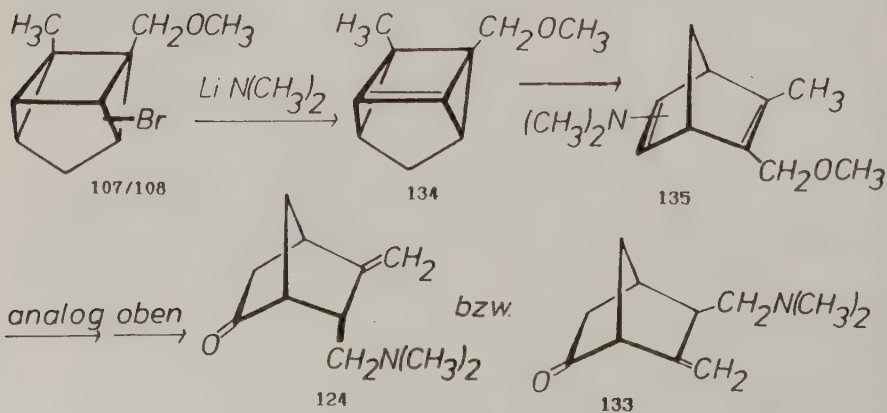
126

127

128



aber auch:



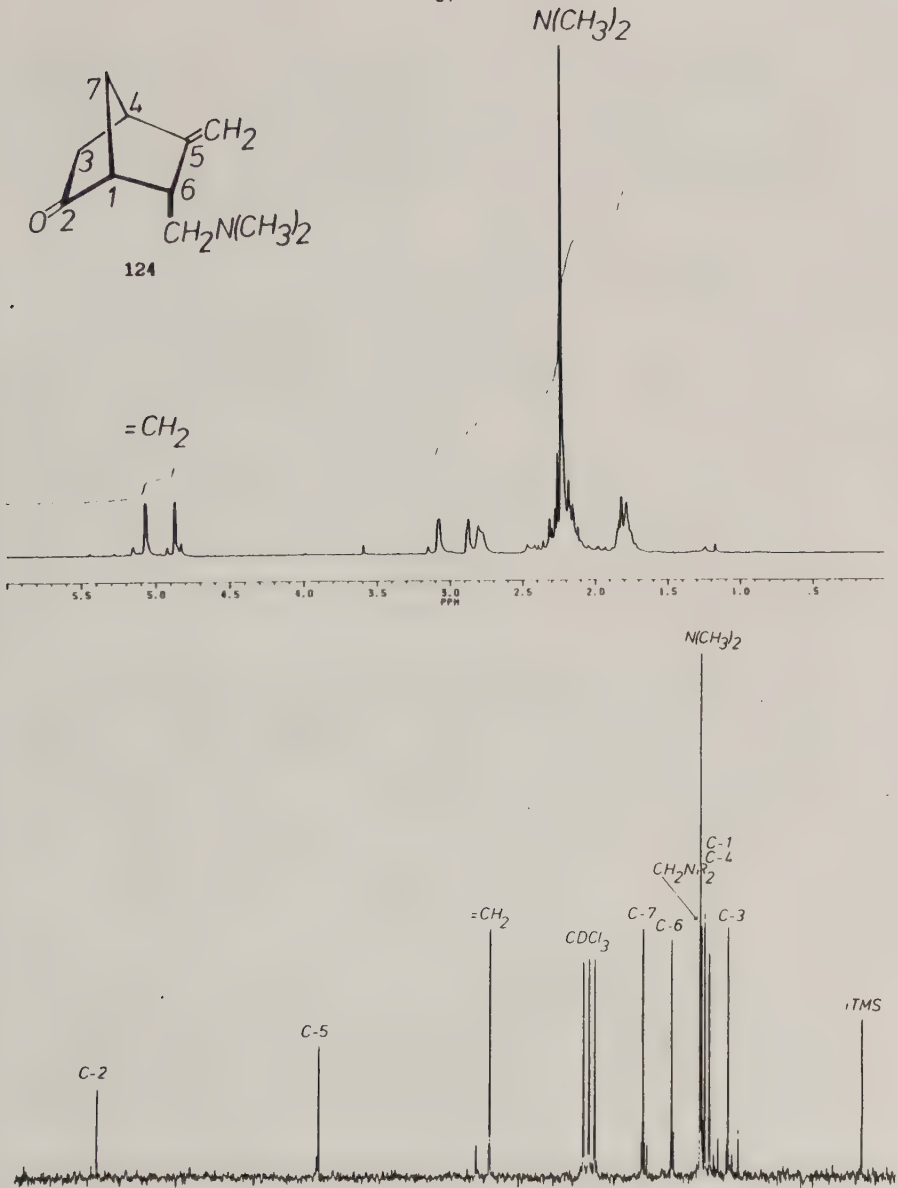
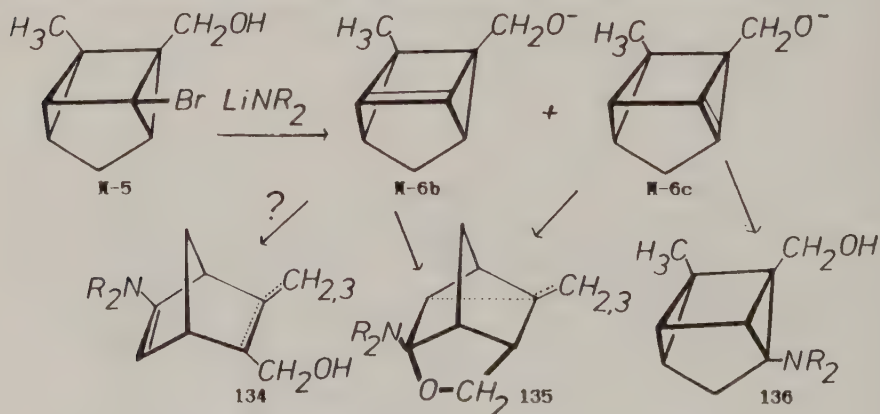


Abb. 4: 400 MHz-¹H-NMR- und ¹³C-NMR-Spektren von 124 in CDCl₃.

Die Reaktion des Gemischs 107/108 zu 124 kann also sowohl über das 1,2-Dehydroquadricyclan 125 als auch über das 1,7-Dehydroquadricyclan 134 abgelaufen sein. Wenn das Dien 131 Zwischenstufe ist, kommen als Vorstufen für 124 sowohl 125 als auch 131 in Betracht. Die Vielfalt der Möglichkeiten, nach dem sich 124 bilden könnte, ließ Zurückhaltung für weitere mechanistischen Untersuchungen üben.

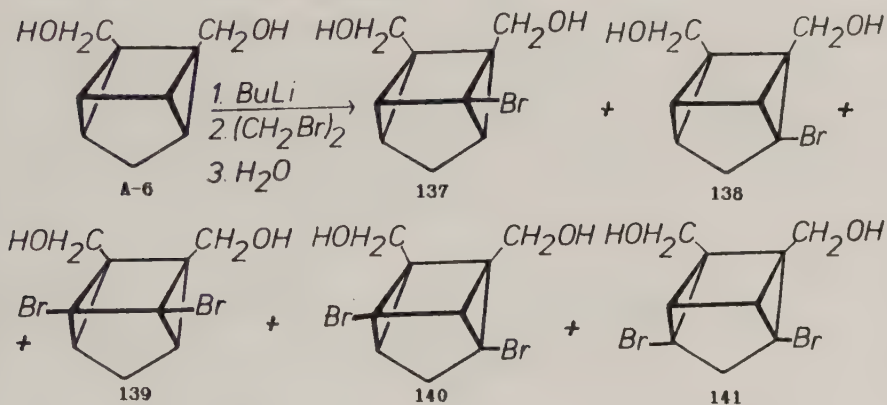
3.6.4. Abschließende Betrachtung

Die Lenkung der Alkoholat-Gruppe bei der Metallierung der Quadricyclylmethanole 6 war produktbestimmend (siehe 3.5.6.). Auch bei den Bromwasserstoff-Eliminierungen aus 5 bzw. 70 bestimmt die Alkoholat-Funktion den Reaktionsweg. Die ursprüngliche Absicht der Darstellung des 1,5-Dehydroquadricyclans 6b ist mit dieser Idee also nur schwerlich zu verwirklichen. Um diesem Ziel doch näher kommen zu können, muß man zum einem M-5 chromatographisch reinigen und dann erneut untersuchen, ob bei der Umsetzung von M-5 mit Amidbasen nur die zwei oben beschriebenen Derivate, die sich von dem 1,2-Dehydroquadricyclan M-6c ableiten, entstehen oder ob das dritte fehlende Derivat 134 nicht doch in geringer Ausbeute gefunden werden kann. Es erschien jedoch im Rahmen dieser Arbeit der Aufwand hierzu nicht gerechtfertigt.

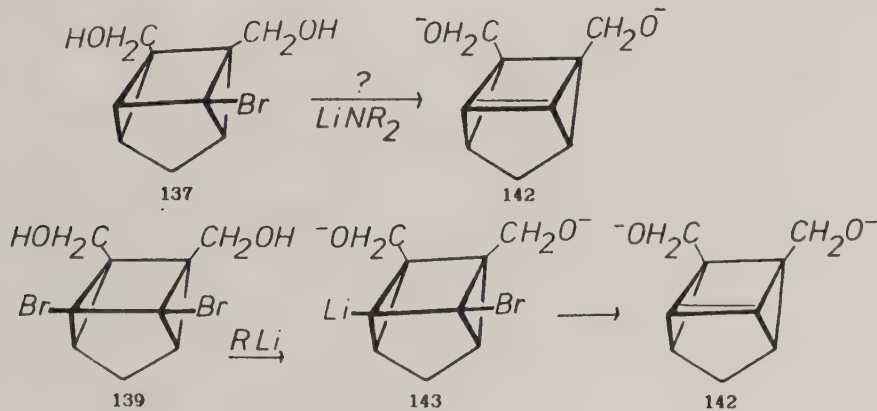


Die angedeutete Synthese für A-6 (siehe 3.5.5.) könnte mit größerem Aufwand vermutlich durchgeführt werden. Die Metallierung dieses zweiwertigen Alkohols ist jedoch mit einem "Pferdefuß" versehen, da vermutlich nicht nur Monometal-

lierung, sondern auch Bismetallierung zu erwarten ist. Das Molekül enthält nämlich zwei voneinander weitgehend unabhängige Cyclopropylcarbinol-Einheiten. Insgesamt sind somit nach dem Aufarbeiten mit Dibrommethan fünf Brom-Derivate zu erwarten, von denen für die Umwandlung in ein 1,5-Dehydroquadracyclan-Derivat nur zwei in Betracht kommen:



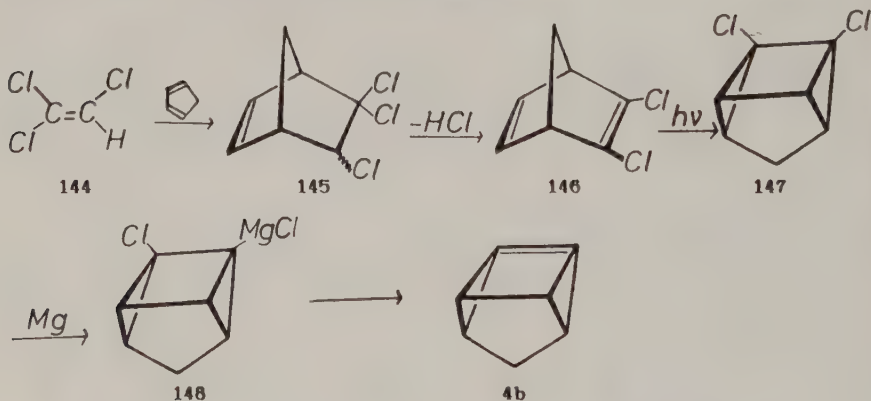
Im Bromid **137** kann nunmehr die Konkurrenz der beiden lenkenden Alkoholat-Funktionen auch die Eliminierung zum Olefin **142** bringen. Beim Dibromid **139** könnte durch Halogen-Metall-Austausch und anschließender Eliminierung ebenfalls **142** entstehen.



C. Versuche zur Generierung von 1,5-Dehydroquadracyclan 4b aus 5-substituierten Quadracyclancarbonsäuren.

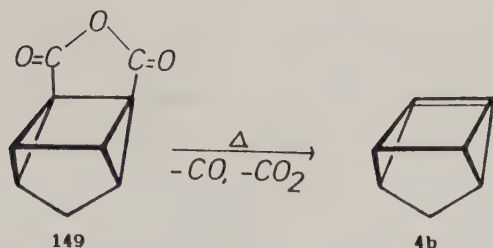
1. Einführung

Nachdem die im Kapitel B erwähnten Versuche keine neuen Hinweise auf die Genese eines 1,5-Dehydroquadracyclans erbrachten, sollte nunmehr versucht werden, das Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1(5)-en **4b** direkt herzustellen. Dazu sollen die Substituenten aus der 1- bzw. aus der 5-Stellung entweder durch Fragmentierung oder ionisch entfernt werden. Geeignete bekannte Vorstufen sind somit z.B. das 1,5-Dichlor-quadracyclan **147**⁵⁷:

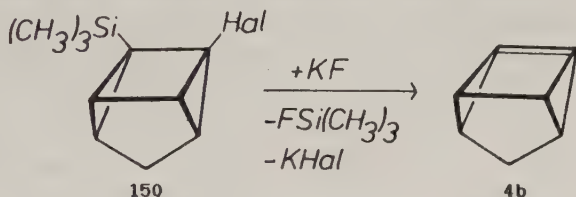


Allerdings ist die Synthese des 2,3-Dichlornorbornadiens⁵⁸ kaum nachvollziehbar⁵⁹, so daß Aktivitäten auf diesem Gebiet unterblieben.

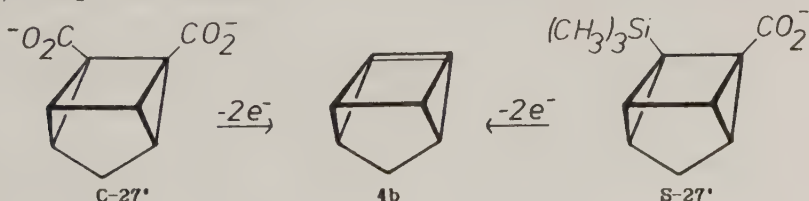
Eine weitere, für die Synthese von **4b** geeignete Verbindung ist das Quadracyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid **149**⁶⁰, auf dessen Eigenschaften im folgenden eingegangen wird.



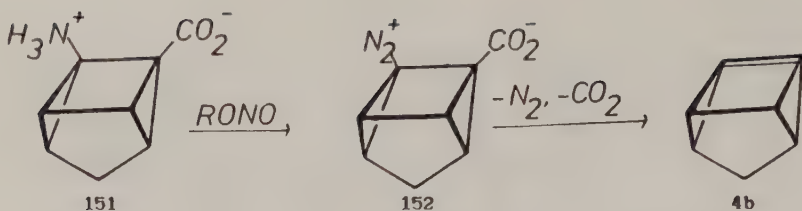
Zur Einführung einer CC-Doppelbindung hat sich die fluoridinduzierte Eliminierung von Trimethylhalogensilan bewährt^{6,11}. Es stellt sich somit die Frage der Synthese von 1-Halogen-5-trimethylsilyl-quadricyclan 150.



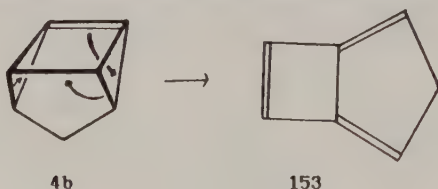
Ferner ist als Olefinsynthese noch die Kolbe-Elektrolyse von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure C-27 sowie die anverwandte anodische Decarboxylierungs-Desilylierung¹³ von Interesse:



Als letztes sei an dieser Stelle noch die öfters benutzte Diazotierung von β -Aminocarbonsäuren^{6,22} erwähnt. Die Synthese der 5-Amino-quadricyclan-1-carbonsäure 151 ist aber sicherlich nicht sehr einfach durchzuführen, es unterblieben deshalb alle Untersuchungen zu diesem Reaktionstyp.



Sollte das freie 1,5-Dehydroquadricyclan **4b** als kurzlebiges Teilchen gebildet werden, so ist damit zu rechnen, daß es sich in einer intramolekularen Retro-Diels-Alder-Reaktion zum Bicyclus **153** isomerisiert.

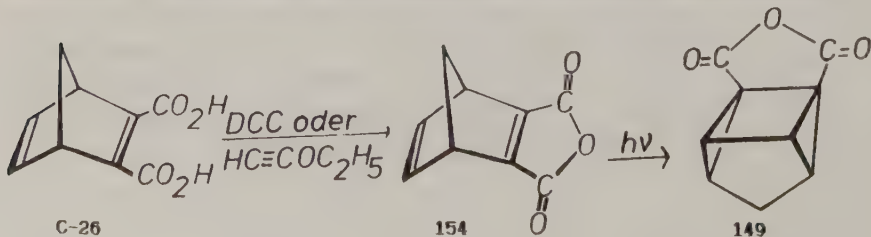


2. Ergebnisse

2.1. Zur Thermolyse von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid

2.1.1. Synthese des Ausgangsmaterials

Für die Darstellung von **149** geht man von dem entsprechenden Norbornadien **154** aus¹⁰. Letzteres wird aus der Dicarbonsäure **C-26** entweder durch Behandeln mit Ethoxyacetylen¹⁰ (stark kopfschmerzerzeugend!), oder besser durch Einsatz von Dicyclohexylcarbodiimid (DCC)¹⁰ hergestellt. Auf die letztere Weise gelang es erstmals, **149** auch analysenrein darzustellen (Siehe Experimenteller Teil).



2.1.2. Eigenschaften von 149

Schon bei der Synthese fielen Edman und Simmons die außergewöhnlichen Eigenschaften von 149 auf, die wörtlich wiedergegeben werden sollen⁵⁰:

"The thermal decomposition of 149 is unique for a quadricyclane in that little if any 149 reverts to 154 on heating. The rapid decomposition of 149 at $\pm 110^\circ$ was studied briefly. Samples were decomposed in this mildly explosive manner, and the gaseous products were identified by mass spectrometry. The material balance was poor, but it was evident that roughly equimolar amounts of carbon dioxide and carbon monoxide were formed. Small amounts of acetylene, cyclopentadiene and ethylene were also produced, but no 154 was detected. The results suggest that at about 110° 149 initially loses carbon monoxide and carbon dioxide to give a high-energy intermediate that decomposes to a carbonaceous residue and traces of volatile hydrocarbons. The heat from this decomposition is probably sufficient to propagate the reaction. At lower temperatures, the rate of this unimolecular decomposition might be quite slow and a bimolecular reaction leading to polymer takes precedence.

When samples of 149 were heated in deuterioacetonitrile at 60° , analysis showed that the polymer formed contained ca. 10% deuterium. This suggests a radical mechanism for the decomposition."

149 ist ein kristalliner Feststoff, der sich bei raschem Aufheizen bei 115°C in Form einer kleinen Explosion zersetzt. Bei langsamen Aufheizen ($\approx 10\text{ K/min}$) findet bis etwa 300°C keine sichtbare Phasenumwandlung statt. 149 kann sich bei geringerer Reinheit, sowie auch ohne ersichtlichen Grund, bereits bei Raumtemperatur zersetzen. Bei etwa 60°C lassen sich geringe Mengen an 149 bei 10^{-3} Torr sublimieren. Der Sublimationsrückstand ist ein Feststoff der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_9\text{H}_{10}\text{O}_5$.

Die spektroskopischen Daten sind im experimentellen Teil aufgeführt.

2.1.3. Thermolyse von 149

2.1.3.1. Thermolysen in der Gasphase

Im Öldiffusionspumpenvakuum (0.5 bis $1.0 \times 10^{-5}\text{ mbar}$) wurde versucht, 149 in die Gasphase zu bringen. Direkt anschließend befand sich ein Thermolyseofen, der die entstehenden Gase auf Temperaturen von 170 bzw. 570°C aufheizen sollte. Die Produkte wurden in einer Kühlfalle (Trockeneis Kühlung) aufgefangen.

Es zeigte sich jedoch, daß keine nennenswerten Mengen an 149 zu verdampfen waren. Vielmehr ereigneten sich zwischen 85 und 95°C Badtemperatur die schon oben (Kapitel 2.1.2.) erwähnten Verpuffungen. Dabei stieg der Druck

zwischenzeitig auf mindestens 10^{-2} mbar an. Als Produkte entstanden bei der Thermolyse mit 170°C ausschließlich **154** in etwa 15% Ausbeute, andere Produkte wurden nicht identifiziert. Im Falle der 570°C waren im Spektrum Signale zu erkennen, die den bekannten Produkten der Thermolyse von **154** zuordnenbar sind⁴¹.

Die Thermolyse von **149** führt also zu einem zu dem Isomerisierungsprodukt **154**, zum anderen zu den von *Edman* und *Simmons* beschriebenen Produkten CO , CO_2 und C_2H_2 . Ob das entstandene polymere Material ein Folgeprodukt des gewünschten **4b** ist, bleibt ungeklärt.

2.1.3.2. Thermolyse in Lösung

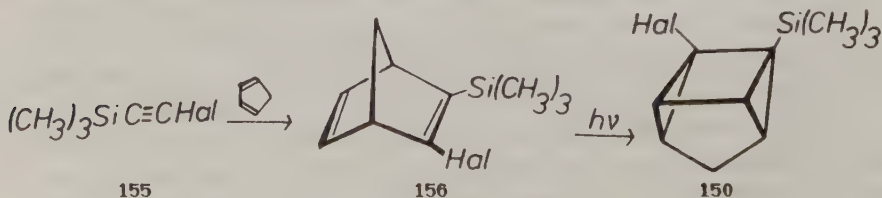
Erhitzte man **149** in einem inerten Lösungsmittel wie Mesitylen, so fällt ab etwa 110°C ein weißer Feststoff der ungefähren Zusammensetzung $\text{C}_{6,5}\text{H}_6\text{O}_7$ aus. Im NMR-Spektrum waren keine neuen Produkte zu erkennen. Ein Hinweis auf **4b** war ebenfalls nicht erhältlich.

2.1.4. Photolyse von **149**

149 wurde auch in Gegenwart von Anthracen in Benzol bestrahlt. Dabei fiel ein nicht näher untersuchter Feststoff (der nicht das Diels-Alder-Addukt von **4b** mit Anthracen ist) aus. In der intensiv gelb gefärbten Reaktionslösung ließ sich nach dem Ende der Bestrahlung unverändertes **149** nachweisen. Eine photochemische Darstellung von **4b** aus **149** ist somit wohl nicht zu erwarten, weshalb weitere Photolyseversuche unterblieben.

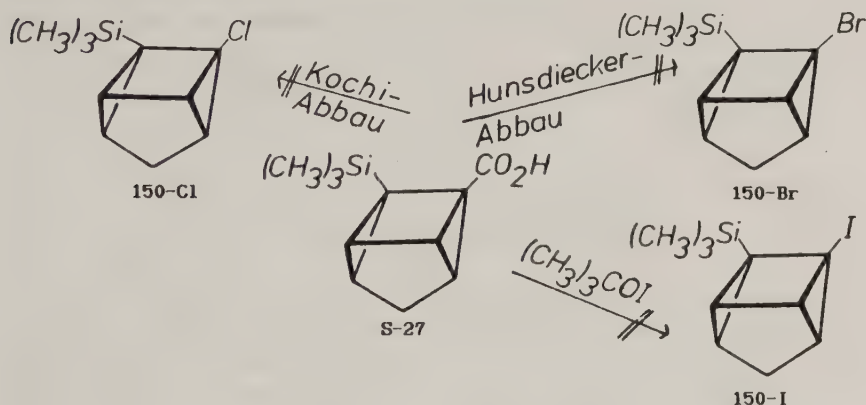
2.2. Syntheseveruche für 1-Halogen-5-trimethylsilyl-quadracyclane

1-Halogen-5-trimethylsilyl-quadracyclane **150** könnten ausgehend von 1-Halogen-2-trimethylsilyl-acetylenen gemäß folgendem Schema hergestellt werden.



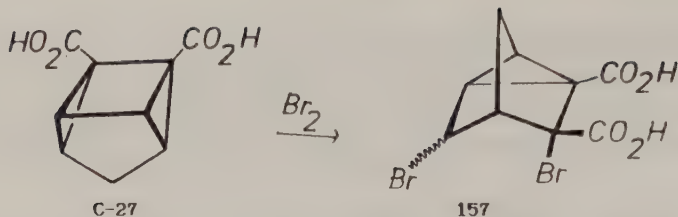
Gegen die Durchführung sprachen jedoch eine Reihe von praktischen Gründen. Erstens sind flüchtige Halogenacetylene⁴⁸ toxisch, zweitens dürfte die Diels-Alder-Reaktion nur im Autoklaven ablaufen und drittens benötigt die Bestrahlung der entstandenen Norbornadiene lange Belichtungszeiten (siehe B.3.3.1).

Aus den oben erwähnten Gründen wurde auf diese Reaktionssequenz verzichtet, zumal in der 5-Trimethylsilylquadricyclancarbonsäure S-27 eine günstige Vorstufe zur Verfügung steht. Es sollte durch Säureabbau unschwer in das entsprechende Halogenid umwandelbar sein. Jedoch führten weder der Hunsdiecker-, der Kochiabbau noch die decarboxylierende Iodierung⁴⁹ zu den gewünschten Halogeniden:



Die Ursache für das Fehlschlagen der Versuche dürfte stets die gleiche sein. Das eingebrachte Oxidationsmittel zerstört zuerst das Quadricyclan-Struktur zu einem Nortricyclan- oder Norbornengerüst, bevor die dann sicherlich einsetzende Abbaureaktion beginnt.

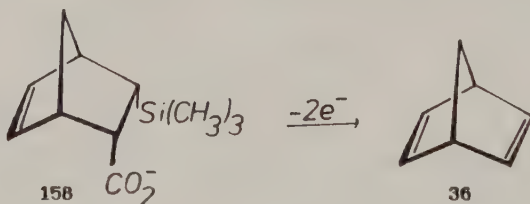
Die Konstitution der Produkte der durchgeführten Reaktionen wurde nicht aufgeklärt. Daß die oben vorgebrachten Argumente nicht ohne Beispiel dastehen, zeigt die bereits von Cristol durchgeführte Umsetzung von C-27 mit Brom, welche ebenfalls tricyclisches Material lieferte²⁴.



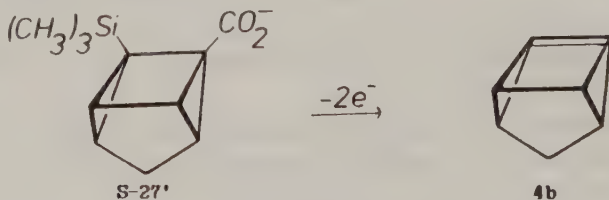
2.3. Elektrolytische Untersuchungen

2.3.1. Elektrolyse von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure

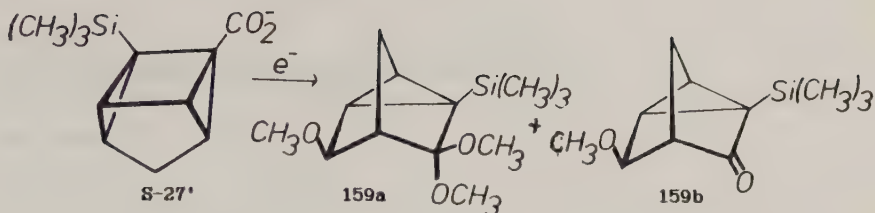
β -Trimethylsilylcarbonsäuren wurden vor einiger Zeit von Schäfer¹³⁾ als Olefinäquivalente vorgeschlagen. So ergab z.B. 3-Trimethylsilyl-norborn-5-en-2-carbonsäure 158 bei der anodischen Decarboxylierung-Desilylierung in 76% Norbornadien 36.



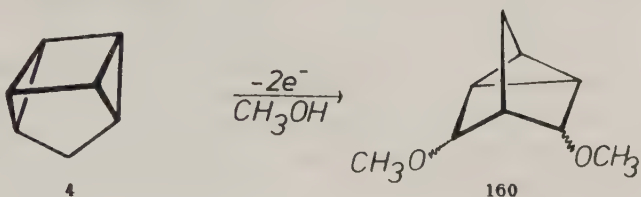
Es liegt nun nahe, 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-carbonsäure S-27 einer analogen Prozedur zu unterwerfen, um somit eventuell Hinweise auf das Dehydroquadricyclan 4b zu erhalten.



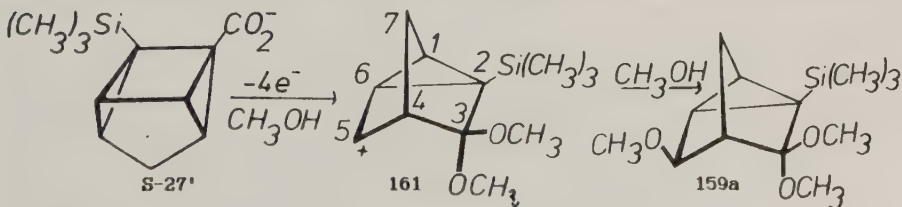
Zu diesem Zweck wurde die Carbonsäure S-27 in methanolischer KOH aufgelöst und zwischen 2 Platinelektroden elektrolysiert. Die Analyse der Produkte erbrachte allerdings keinen Hinweis auf die Existenz von 4b. Vielmehr wurden die Oxidationsprodukte 159a und 159b erhalten:



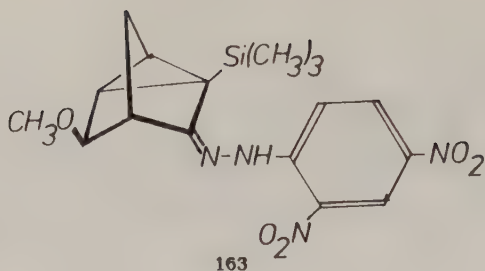
159a und **159b** sind vermutlich dadurch entstanden, daß nach der Decarboxylierung die Desilylierung zu langsam war und das System weiter oxidiert wurde. Dies steht in Übereinstimmung mit Ergebnissen von Brettler¹⁶, der bei der Elektrolyse von Quadricyclan **4** ebenfalls tricyclische Oxidationsprodukte erhalten konnte (Vergleiche auch 2.2.).



Es fällt auf, daß bei der Elektrolyse von **S-27** die Nortricyclane **159a** bzw. **159b** in stereochemisch einheitlicher Form anfallen. Es ist anzunehmen, daß das an der 5-Position des Endprodukts sich anlagernde Methanol von der weniger gehinderten Seite angreift, was zu der vorgeschlagenen Struktur führt. Der spektroskopische Nachweis dieser Struktur wurde allerdings nicht erbracht.



Nach der Elektrolyse sind im GC des Rohmaterials noch viele weitere Produkte zu erkennen, von denen teilweise auch die Massenspektren vorliegen, die jedoch nicht sicher einer Struktur zugeordnet werden konnten. Als einziges Produkt ließ sich sauber nur **159b** in Form seines 2,4-Dinitrophenylhydrazons **163** abtrennen.



2.3.2. Weitere Elektrolysen

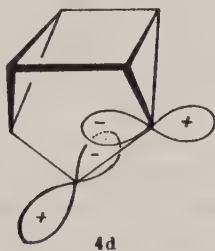
Sowohl die Elektrolyse von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure **M-27** als auch von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure **C-27** erbrachte Ergebnisse, die den unter 2.3.1 gemachten Erfahrungen analog waren und deshalb nicht eingehender untersucht wurden.

Die Literatur kennt nicht nur Elektrolysen in methanolischer Lösung²⁶⁾, sondern auch die in aprotischen Solventien, auf die aber in anderem Zusammenhang schon eingegangen wurde (siehe B.3.3.2.). Darüber hinaus hat *Gassman* die Oxidationspotentiale einiger Quadricyclane bestimmt²⁷⁾, die hier aber nicht näher diskutiert werden sollen.

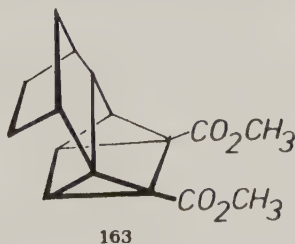
D. Auf der Suche nach dem 2,3-Dehydroquadracyclan

1. Einleitung

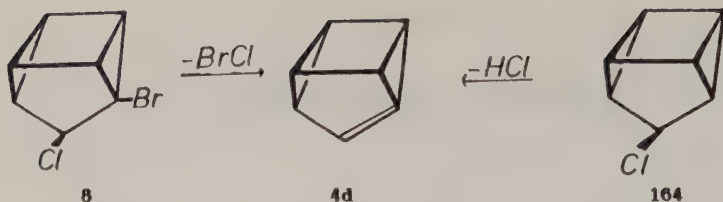
Während die CC-Doppelbindung der bislang diskutierten Dehydroquadracyclane kaum verdreht sein dürften, sollte das 2,3-Dehydroquadracyclan **4d** dieses Phänomen besonders ausgeprägt zeigen. Geht man von der üblichen einfachen Vorstellung von zwei sp^2 -Zentren an C-2 bzw. C-3 aus, so zeigen schon einfache Molekülmodelle, daß die beiden p-Orbitale orthogonal zueinander stehen.



Als Konsequenz ergibt sich, daß ein Nachweis dieses Olefins durch Abfangen mit Dienen problematisch werden könnte, da das dabei entstehende Addukt ebenfalls starke Spannung enthalten sollte. Bartlett stellte aber auf anderen Weg das vergleichbare Quadracyclan **163** her, das diese Bedenken abschwächt.



Als Synthese für **4d** sollte die Dehydrohalogenierung von 3-Chlorquadracyclan **164** bzw. die Enthaloxygenierung von 2-Brom-3-chlorquadracyclan **8** dienen:

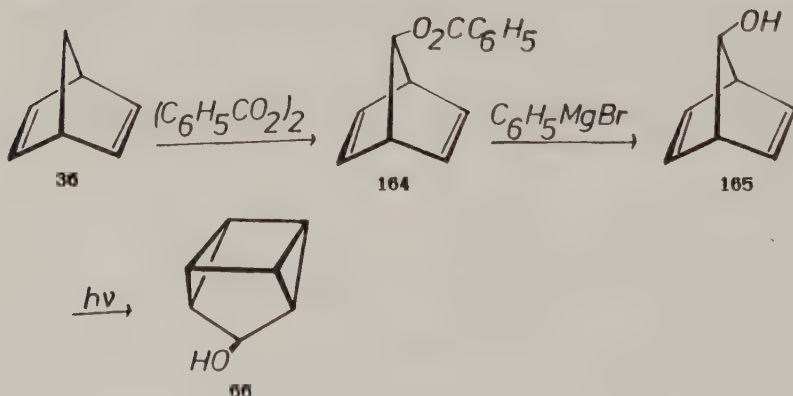


2. Synthese der Ausgangsverbindungen

Die benötigten Chlorverbindungen sollen aus den bekannten Alkoholen hergestellt werden. Zunächst sei kurz auf die Synthese dieser Alkohole eingegangen:

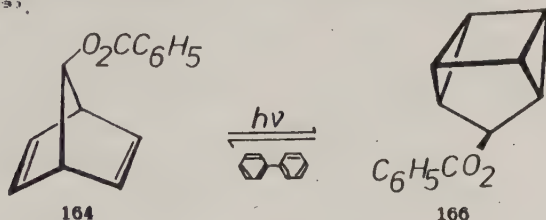
2.1. Synthese von Quadricyclan-3-ol

Seit der ersten Synthese des Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ols **66** durch Richey und Buckley²³ wurde das Verfahren der Synthese mehrmals verbessert. Als beste Arbeitsweise gilt die Kharasch-Sosnovsky-Oxidation von Norbornadien **36** zum Benzoat **164**, dessen Reduktion zum Alkohol **165** und die anschließende Photocyclisierung zur Wunschverbindung **66**²⁰.

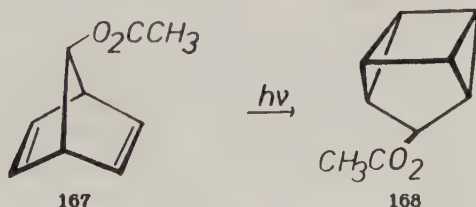


Die Kharasch-Sosnovsky-Oxidation von **36** mit Dibenzoylperoxid bereitete keine Schwierigkeiten²¹. Der Ester **164** enthielt meistens noch Biphenyl als Verunreinigung. Nach Umsetzung mit Phenyl-magnesiumbromid war auch **165**

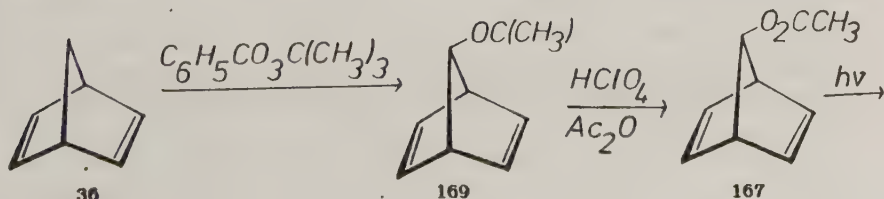
problemlos zu erhalten⁷¹⁾. Die Photocyclisierung von 165 zu 66 erwies sich als nicht durchführbar. Die Bestrahlung sowohl mit einer 125 Watt-Quecksilberhochdruckbrenner als auch mit Niederdruckbrennern in verschiedenen Lösungsmitteln mit und ohne Sensibilisatoren blieb stets erfolglos (siehe Experimenteller Teil). Nachdem diese Experimente fehlgeschlagen waren, wurde nach Alternativen gesucht. Die Bestrahlung von 164 zu 166 war ebenfalls nicht erfolgreich, vermutlich sensibilisierte das vorhandene Biphenyl die Photoisomerisierung von 166 zu 164²³⁾.

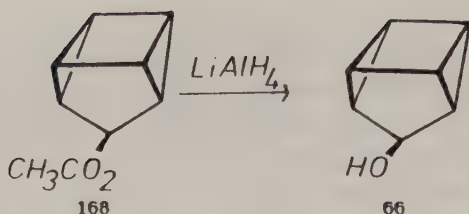


Erfolgreich hingegen war die Bestrahlung des Acetats 167⁷²⁾; beide Ergebnisse stehen im Einklang mit den in Kapitel B.3.3.1. dargelegten Überlegungen:



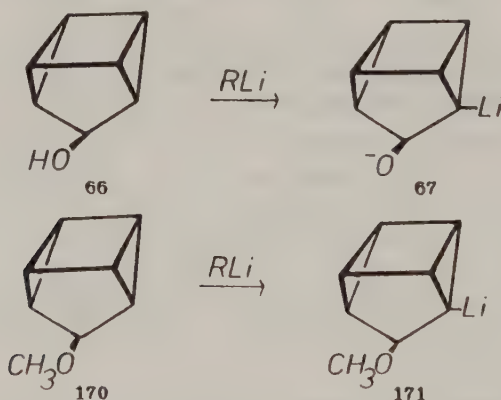
Mit den vorhandenen Laborgeräten war also der Weg über das Acetat 167 der beste. Die restliche Synthese folgte der Literatur; sie ist im folgenden Schema beschrieben:



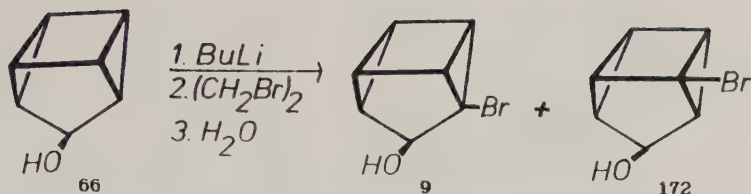


2.2. Metallierung von Quadricyclan-3-ol - Herstellung von 2-Brom-3-hydroxy-quadricyclan

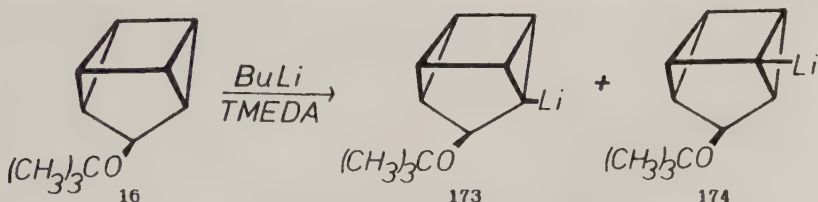
Quadricyclanol 66 wurde erstmals von Klumpp und Mitarbeitern metalliert²¹, die berichteten, daß die C-H-Deprotonierung von 66 ausschließlich in 2-Position stattfände. Die gleichen Autoren beschreiben auch eine ähnlich hohe Regioselektivität der Lithierung für den Methylether 170²²:



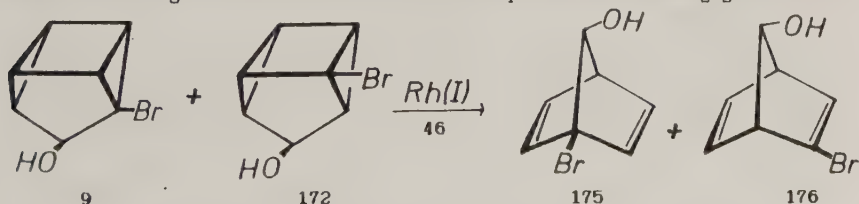
Führte man die Metallierung zu 67 durch und setzte 67 wie beschrieben mit 1,2-Dibromethan um, so erhielt man ein Material, welches gemäß Spektroskopie reines 2-Brom-quadricyclan-3-ol 9 sein konnte. Nur im ^{13}C -NMR entpuppte sich die erhaltene Substanz als Gemisch von 9 und 1-Brom-quadricyclan-3-ol 172. Klumpp verfügte vermutlich zur Zeit seiner Untersuchungen noch nicht über ^{13}C -NMR-Spektroskopie, so daß er das isomere Produkt 172 nicht entdeckte.



Das hier erzielte Ergebnis stimmt dagegen eher mit den in München erhaltenen Ergebnissen überein, wo bei der Metallierung von 3-*tert*-Butoxy-quadricyclan 16 etwa im Verhältnis 1:1 in 1- und in 2-Stellung deprotoniert wurde⁶¹.



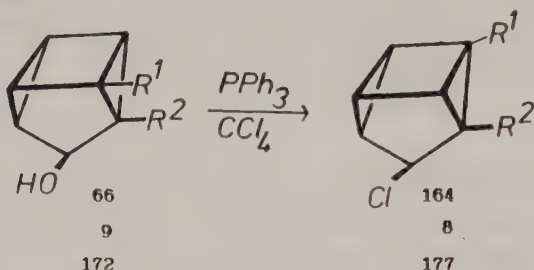
2-Bromquadricyclan-3-ol 9 ist also über den oben beschriebenen Weg nicht isomerenfrei herstellbar. Bei einem 9:172-Isomerenverhältnis von etwa 4:1 erschien es nicht sinnvoll, die erhaltenen Isomeren zu trennen. Die Strukturen von 9 und 172 konnten durch Isomerisierung mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)-dirhodium(I) 46 zu 175 bzw. 176 manifestiert werden (siehe auch Kapitel B.3.3.2.). Ein Weg zu isomerenfreien 9 ist im Kapitel E.3.2. wiedergegeben.



2.3. Überführung der Quadricyclan-3-ole in die entsprechenden Chlorverbindungen

Chlorquadricyclan 164 ist eine bekannte Verbindung⁷⁴. Die Synthese verlangt eine genaue Reaktionsführung, die nicht auf Anhieb nachzuvollziehen war. Dies war jedoch nicht von Nachteil, da es kein Problem darstellte, aus Quadricyclanol 66 mit Hilfe der "Appel"-Reaktion⁵⁶ zum Chlorid 164 zu

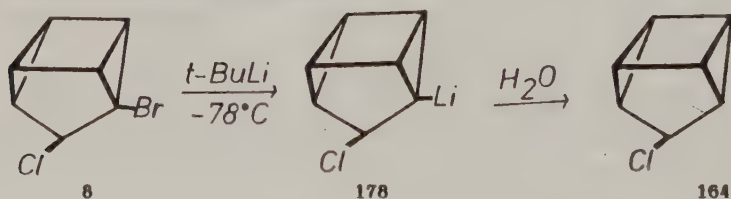
gelangen. Es verwundert auch nicht, daß die gleiche Reaktion mit dem Gemisch der Bromalkohole 9/172 zu den analogen Chlorverbindungen in ebenfalls brauchbaren Ausbeuten führt.



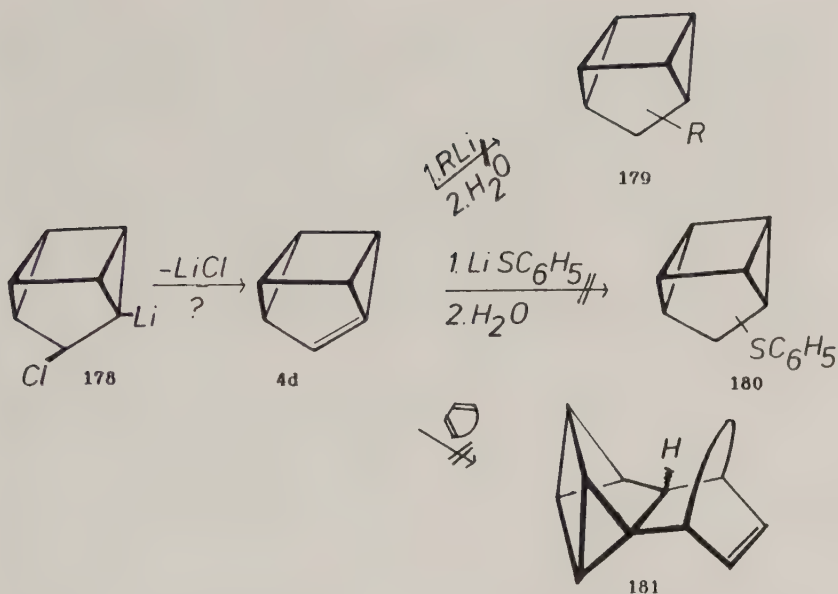
3. Eliminierungsversuche

3.1. 2-Brom-3-chlor-quadricyclan und Organolithiumbasen

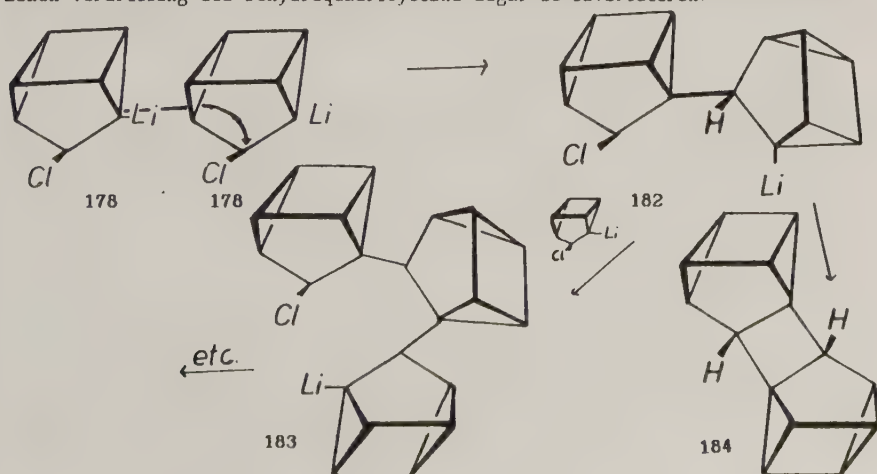
Um eliminierungsfähige Verbindungen aus 8 zu erhalten, soll aus dem Brom-Substituent ein Metall-Substituent werden. Die Überführung mit Magnesium in die entsprechende Grignard-Verbindung gelang jedoch nicht. Deshalb wurde der Metall-Halogen-Austausch angestrebt. Dieser ist auch mit *tert*-Butyllithium (*t*-BuLi) durchführbar, wie ein Versuch bei tieferer Temperatur zeigte, bei dem nach wäßrigen Aufarbeiten 164 entstand.



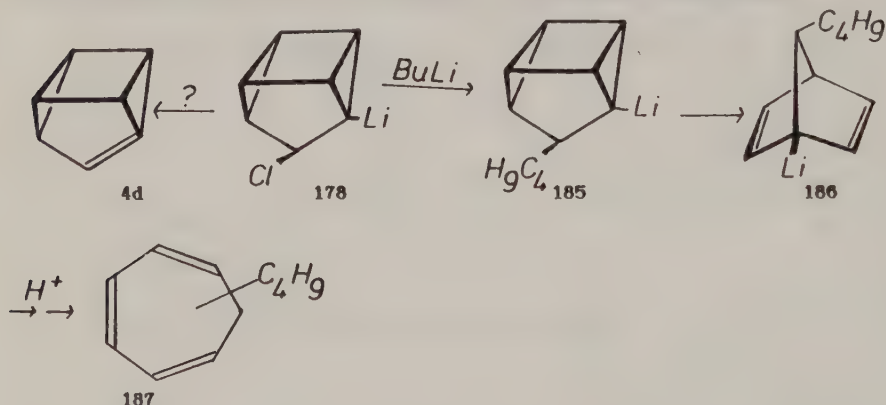
Bei höheren Temperaturen sollte nun aus 178 Eliminierung von Lithiumchlorid eintreten können. Weder mit *t*-BuLi, Phyllithium noch mit verschiedenen Dienen oder Thiophenolat konnten jedoch Hinweise auf die entsprechenden Abgangprodukte 179 bis 181 gewonnen werden:



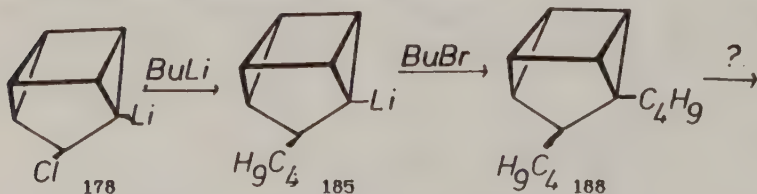
Die erhaltenen Produkte könnten auch Oligomere des 2,3-Dehydroquadracyclans **4d** sein. Diese könnten aber auch über nicht olefinische Zwischenstufen entstehen, indem ein Carbanion das Chlor eines weiteren Teilchens im Sinne einer S_N2 -Reaktion substituiert. Dieser Reaktionsweg ist in Anbetracht der hohen Verdrillung des Dehydroquadracyclans sogar zu favorisieren.



In diesem Sinn ist wohl auch ein weiteres Ergebnis zu sehen. Die Umsetzung von $n\text{-BuLi}$ mit **6** ergibt Butyl-cycloheptatriene **187**, ein Ergebnis, das mit dem durchlaufen der Zwischenstufe **4d** in Einklang zu bringen ist. Wahrscheinlicher aber ist, daß sich auch hier zunächst **178** bildet. Nukleophile Substitution des Chlors erbringt dann **185**. Die Isomerisierung von **185** zu Cycloheptatrienen könnte über das entsprechende Norbornadien **186** ablaufen. Von 7-donorsubstituierten Norbornadienen sind Isomerisierungen zu Cycloheptatrienen bekannt⁷⁵.

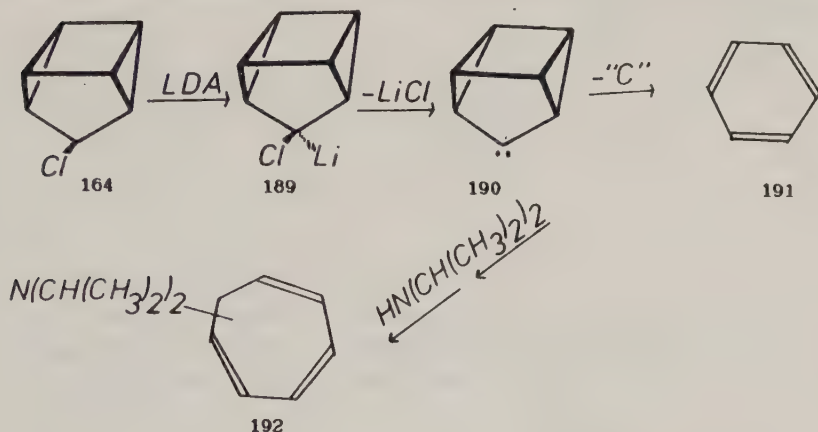


Darüber hinaus konnte auch ein Bis-butyl-cycloheptatrien-Derivat **188** nachgewiesen werden, dessen Entstehung geht wohl ebenfalls auf **178** zurück. Beim Halogenmetall austausch entsteht auch Butylbromid, welches mit **185** abreagieren kann. Das Produkt hat bereits die richtige Masse, in welcher isomeren Form es vorliegt, wurde nicht genau bestimmt.



Auch der Versuch, aus **164** 2,3-Dehydroquadracyclan **4d** herzustellen, scheiterte. Die Umsetzung von **164** mit LDA führte zu Benzol **191** als einzig nachweisbarem Produkt. Dies bedeutet, daß nicht das 2-H abstrahiert wurde, sondern durch α -Eliminierung das Carben **190** entsteht. Von dieser Verbindung ist

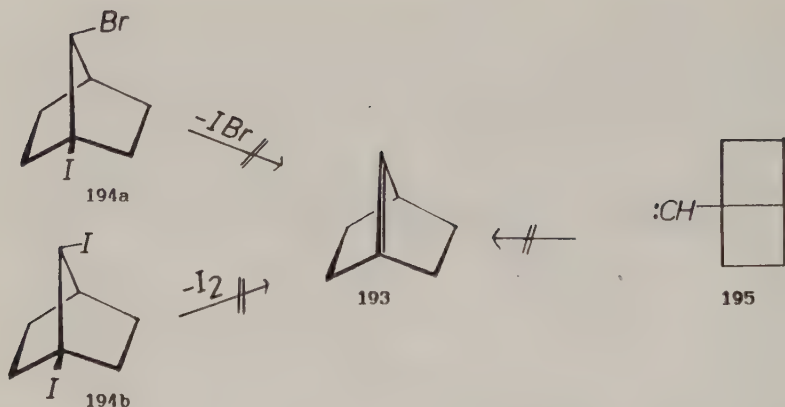
bekannt, daß sie unter Abspaltung von atomarem Kohlenstoff Benzol bildet⁷⁶⁾. Das dabei beobachtete Nebenprodukt könnte Diisopropylaminocycloheptatrien **192** sein, dessen Entstehung über das Carben **190** ebenfalls vorstellbar ist.



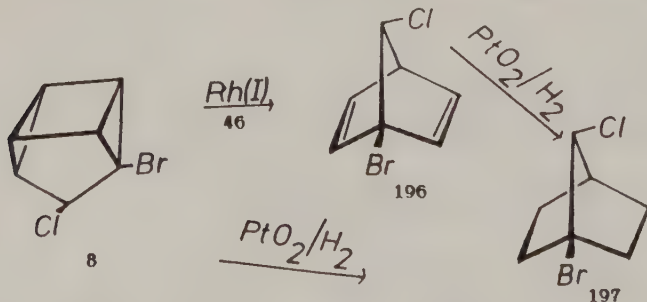
Die erhaltenen Ergebnisse legen nahe, daß das 2,3-Dehydroquadricyclan **4d** eine nicht herstellbare Spezies ist. Manifestiert wird diese Tatsache dadurch, daß die Carbenbildung günstiger als die Olefinbildung aus **164** ist und daß das analoge 1(7)-Norbornen **193**, das gegenüber dem 2,3-Dehydroquadricyclan **4d** weniger gespannt sein sollte, ebenfalls unbekannt geblieben ist.

3.2. Versuche zur Darstellung des 1(7)-Norbornens

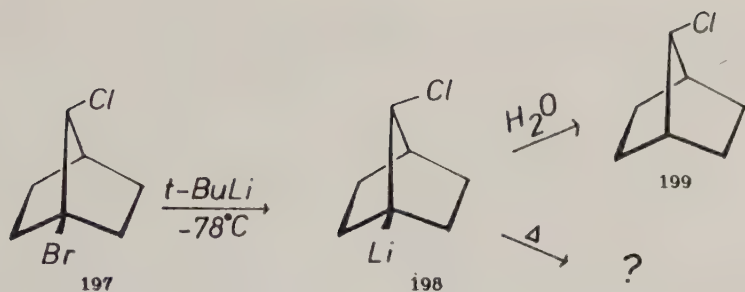
Von den möglichen drei isomeren Norbornenen ist neben dem 2-Norbornen auch das Norborn-1(2)-en bekannt⁷⁷⁾. Dubas⁷⁸⁾ versuchte nun durch Enthalo-genieren der Dihalogenide **194a** und **194b** bzw. durch Reaktion des Carbens **195** zum fehlenden Isomer **193** zu kommen. Diese Versuche scheiterten jedoch.



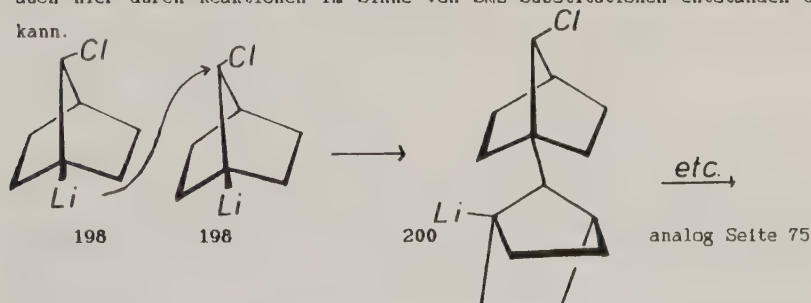
Die Synthese der beiden Dihalogenide 194a bzw. 194b ist sehr aufwendig (9 bzw. 12 Stufen). Mit 8 ist ein wesentlich leichter zugängliche Vorstufe vorhanden. Aus 8 entsteht entweder nach Isomerisierung mit 46 und anschließender Hydrierung, oder günstiger durch direkte Hydrierung ein weiterer potentieller Vorläufer 197 für 1(7)-Norbornen 193:



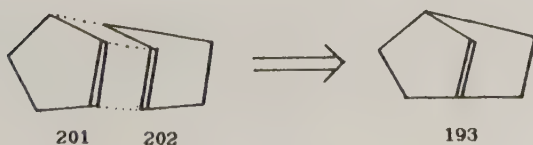
Die Umsetzung mit $t\text{-BuLi}$ erhärteten nur die Dubas'schen Feststellungen der Nichtherstellbarkeit von 1(7)-Norbornen 193. Geht auch noch die Umsetzung mit $t\text{-BuLi}$ zur gewünschten Lithioverbindung 198 (was durch wässriges Aufarbeiten bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden kann), so ergibt die weitere Umsetzung auch im vorliegenden Fall nur ein sehr kompliziertes Stoffgemisch, von dem keine Komponente identifiziert werden konnte.



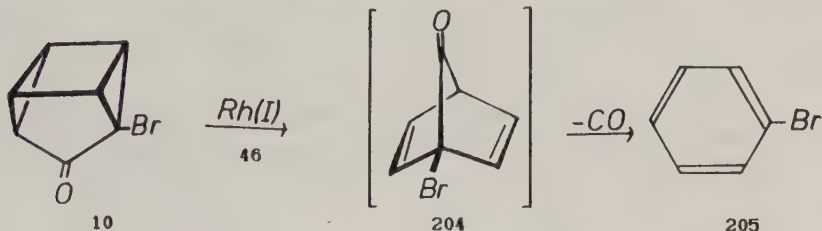
Sollte sich darunter Oligomere des 1(7)-Norbornens 193 befinden, so wären auch diese kein Nachweis für dieses Olefin 193, da man sich diese Produkte auch hier durch Reaktionen im Sinne von $\text{S}_{\text{N}}2$ -Substitutionen entstanden denken kann.



Als Schlußfolgerung ergibt sich somit, daß weder das 2,3-Dehydroquadri-cyclan 4d noch das 1(7)-Norbornen 193 über klassische Eliminierungsreaktionen herstellbar sein dürfte. Im Einklang hierzu stehen von Wiseman gemachte Überlegungen¹⁹⁾: Man kann sich 193 als die Kombination von *cis*-Cyclopenten 201 mit *trans*-Cyclopenten 202 vorstellen. Nachdem es für die Existenz von *trans*-Cyclopenten meines Wissens nach noch keine gesicherten Hinweise gibt, verwundert die "Nicht-Darstellbarkeit" von 193 nicht mehr. Analoges gilt für 4d.



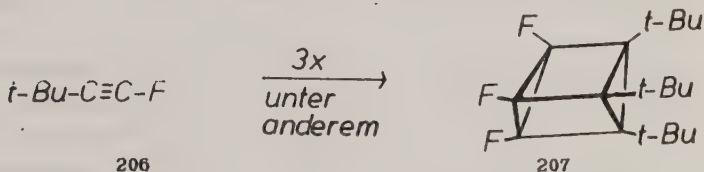
Nach Umkristallisation der Oxidationsprodukte aus Cyclohexan/Ether erwies sich das erhaltene kristalline Material als weitgehend isomerenreines Keton **10**. Das bei der Oxidation mitentstandene 1-Brom-quadricyclan-3-on **203** befand sich fast ausschließlich in der Mutterlauge. Bei einem Isomerisierungsversuch mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** erhielt man sofort Brombenzol **205**, das Norbornadienon **204** ließ sich im $^1\text{H-NMR}$ nicht nachweisen²³.



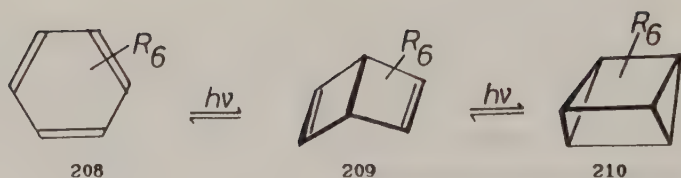
3. Favorskij-Reaktion von 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-3-on

3.1. Prisman-Darstellungen in der Literatur

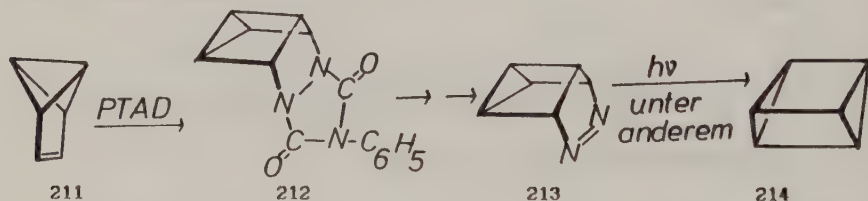
Seitdem *Ladenburg* 1869 die Triprisman-Struktur als Möglichkeit für die Konstitution des Benzols zur Diskussion gestellt hat²⁴, war die Synthese von Prismen eine Herausforderung an die synthetisch arbeitenden Chemiker. Der erste Erfolg wurde 1964 von *Viehe* gemeldet²⁵. Bei der Spontanoligomerisierung von 3,3-Dimethyl-1-fluor-butin **206** isolierte er unter anderem das Prisman **207**.



Alle danach veröffentlichten Prisman-Synthesen gingen stets von Dewar-Benzolen **209** (oft durch Bestrahlen der analogen Benzole **208** hergestellt), welche photochemisch in die Prismane **210** übergehen (durch zu langes Belichten aber oft weiterisomerisieren). Als Reste hängen zumeist Methylgruppen, tert-Butylgruppen, Fluorreste oder Perfluoralkylgruppen am Prisman²⁶.



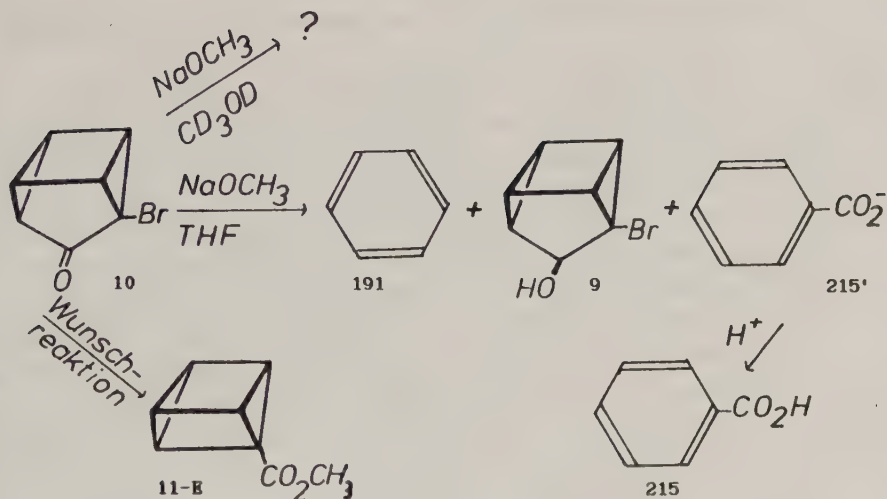
Obwohl die Reaktion auch für den Grundkörper erfolgreich abläuft²⁷, wurde Prisman 214 erstmals auf anderem Weg aus Benzvalen 211 hergestellt²⁸. (PTAD = Phenyl-triazolin-dion).



Mit Ausnahme der zuerst vorgestellten Reaktion war am Prisman-bildenden Reaktionsschritt stets Licht entscheidend mit beteiligt. Eine Möglichkeit, ohne Bestrahlung auszukommen, könnte in der Favorskij-Reaktion von 10 bestehen:

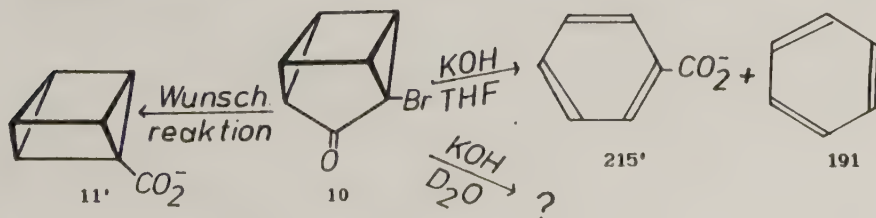
3.2. Einwirkung von Basen auf 2-Brom-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-3-on

Ein einfach zu isolierendes Material sollte der Prisman-carbonsäure-methylester 11-B sein. Um ihn zu erhalten, müßte man 10 mit Natriummethanolat umsetzen. Als Lösungsmittel bot sich für einen sondierenden Versuch Methanol-d₄ an. Im NMR konnte das Verschwinden der Signale von 10 beobachtet werden. Neue Signale tauchten aber überhaupt nicht auf. Günstiger lagen die Verhältnisse bei Verwendung von THF-d₅: Gleichzeitig mit dem Verschwinden der Signale von 10 fiel ein Feststoff aus, der gemäß IR-Analyse Natriumbenzoat 215' sein könnte. Saure Behandlung des Feststoffs lieferte Benzoesäure 215. In der Lösung befanden sich zwei neue Substanzen: Benzol 191 sowie 9:



9 entsteht hierbei frei von 172, ist somit auch isomerenfrei darstellbar. Die Entstehung von 9 läßt sich wohl am einfachsten durch Meerwein-Ponndorf-Reduktion erklären. Das zur Reaktion nötige Aluminium wurde vermutlich durch das Methanolat aus der Glaswand der Reaktionsgefäße gelöst. Über die Entstehung des Benzols 191 war zu diesem Zeitpunkt noch keine Aussage möglich.

Da das Ergebnis der Reaktion von 10 mit Methanolat nicht den Erwartungen entsprach, wurde nun als Base Kaliumhydroxid verwendet. In Deuteriumoxid als Lösungsmittel konnte nur das Verschwinden der Signale von 10 festgestellt werden. Neue Verbindungen wurden nicht beobachtet. Die NMR-spektroskopische Analyse der Umsetzung von 10 mit KOH in THF-d_6 zeigte nur die Bildung von Benzol 191 und eines Feststoff an. Beim Feststoff handelte es sich wie oben um 215'. In der Reaktionsmischung befanden sich nach dem Abfiltrieren vom Feststoff gemäß GC/MS auch noch 10, 203, 9 und Quadricyclanon 223. Die Spuren dieser Verbindungen sind aber wahrscheinlich schon im eingesetzten 10 vorhanden.

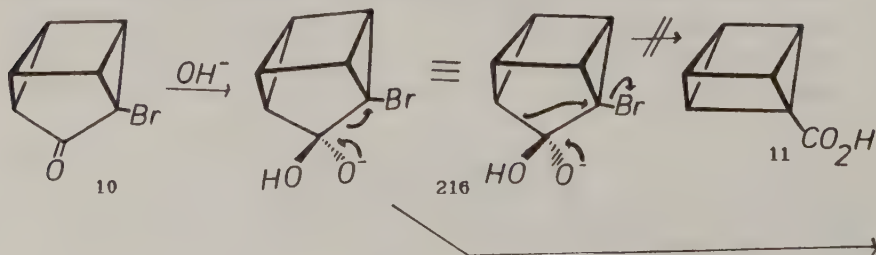


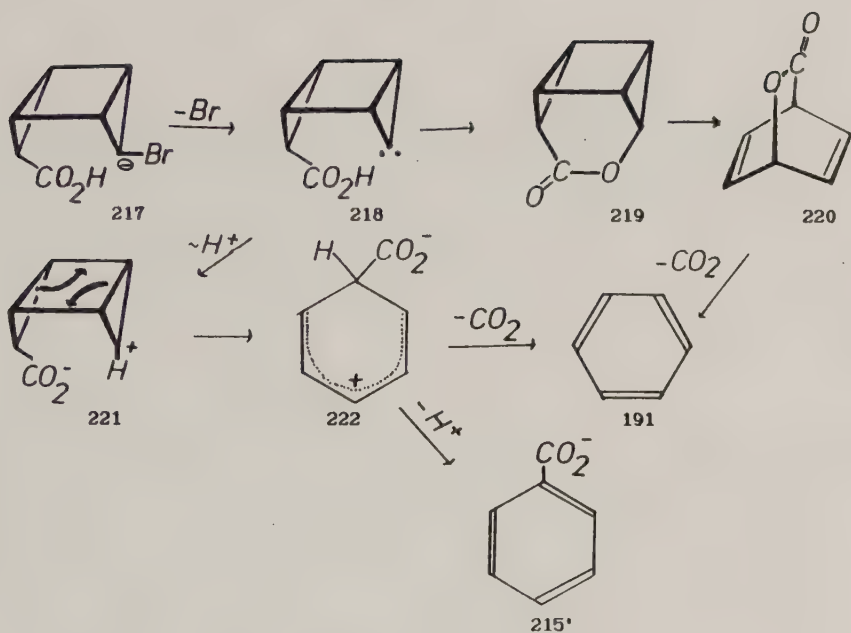
3.3 Mechanistische Interpretation für die Umsetzung von Basen mit 10 in THF

Die unter 3.2. beschriebenen Ergebnisse legen nahe, daß es sich hier nicht um eine normale Favorskij-Reaktion handeln kann. In der Literatur gibt es einige Beispiele, bei denen statt der Favorskij-Umlagerung eine Haller-Bauer-Reaktion eintritt^{13,14}. Dies scheint auch hier der Fall zu sein. Die erste Reaktion dürfte der Basen-Angriff auf die Carbonylfunktion sein. Anstelle der erwarteten Umlagerung zum Prisman-Gerüst, bricht die Bindung zwischen der ehemaligen Carbonylfunktion und dem halogentragendem C-Atom. Nach Verlust des Bromids entsteht das Carbenoid 218. Da Carbene Carbonsäuren leicht zu addieren vermögen, kann 218 intramolekular in das Lacton 219 übergehen. 219 könnte nun zu 220 isomerisieren. 220 verliert dann sehr rasch CO_2 unter Bildung von Benzol 191¹⁵. Eine zweite Möglichkeit besteht darin, daß das Carbenoid 218 protoniert wird und zu 222 isomerisiert. Die dabei entstehende Struktur 222 entspricht der Zwischenstufe der elektrophilen aromatischen Substitution von CO_2 an Benzol 191. 222 stabilisiert sich sofort unter Verlust von CO_2 oder eines Protons. Die Bildung von Benzol 191 bzw. von Benzoat 215' wäre damit relativ zwanglos erklärt.

Die Möglichkeit, daß es sich hier um einen Radikalprozeß handelt, wurde durch das GC/MS weitestgehend ausgeschlossen. Würden nämlich im Verlauf der Reaktion Phenylradikale entstehen, so könnten diese Deuterium aus dem Lösungsmittel THF-d₄ abstrahieren. gemäß MS ist das entstandene Benzol 191 aber deuteriumfrei.

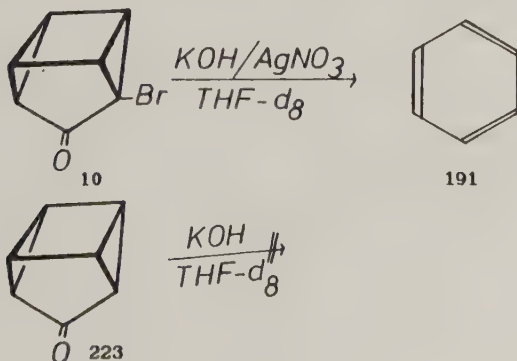
Der eine Weg zum Benzol 191, der über das Lacton 219 führt, ließe sich über die Synthese von 219 erhärten bzw. widerlegen. Es gelang jedoch nicht, 219 zu synthetisieren (siehe unten unter 3.4.). Welcher Reaktionsweg begangen wird, läßt sich aus den experimentellen Ergebnissen nicht abschließend beurteilen.





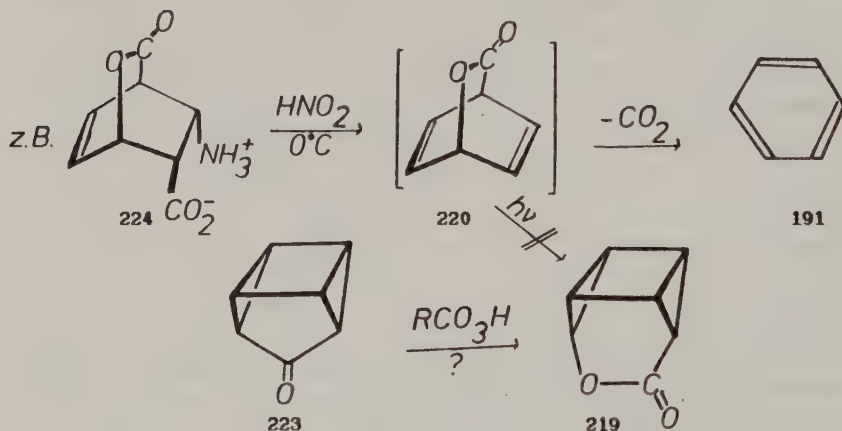
Ein Versuch, die Haller-Bauer-Reaktion dadurch zu umgehen, daß man mit Silbernitrat die Abgangsigenschaften des Bromids^{21,22} erhöhte und damit vielleicht der Favorskij-Reaktion eine größere Chance einräumte, blieb ohne Erfolg.

Ebenfalls ohne Erfolg blieb der Versuch, Quadricyclanon 223 einer Haller-Bauer-Reaktion zu unterwerfen. Behandeln von 223 in THF- d_8 , auch bei erhöhten Temperaturen im Ultraschallbad, lieferte keine Veränderung von 223.



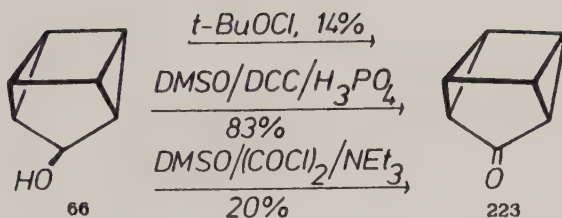
3.4. Versuche zur Synthese des Lactons 219

In der Literatur ist bislang nur eine Versuchreihe beschrieben, die zu 220 führen sollte. Nach Umsetzung der verschiedensten Vorstufen wurden aber stets nur die Zerfallsprodukte von 220, nämlich Benzol 191 und CO_2 isoliert⁶²⁾. Das Lacton 219 ist dementsprechend nicht durch Bestrahlung von 220 herstellbar. Ein anderer Weg ist die Baeyer-Villiger-Oxidation von Quadricyclanon 223. Im folgenden sei nun über die dabei erzielten Ergebnisse berichtet.



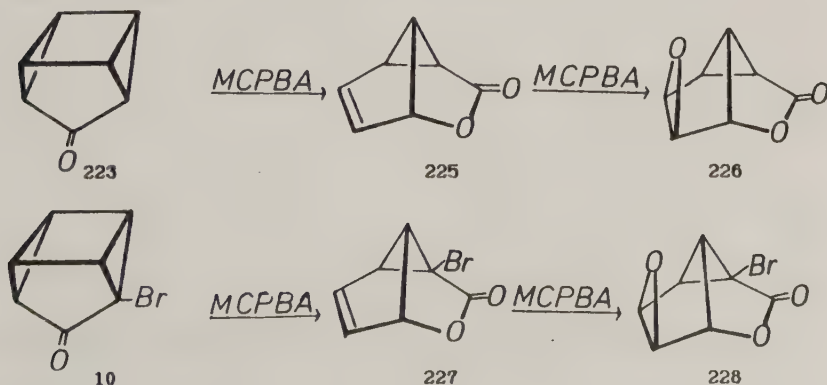
3.4.1. Synthese von Quadricyclanon

Ursprünglich wurde 223 aus 66 durch Oxidation mit *tert*-Butyl-hypochlorit hergestellt⁶¹⁾. Standardverfahren wurde aber die Oxidation mit DMSO und Dicyclohexylcarbodiimid in Gegenwart von Orthophosphorsäure⁷⁰⁾. Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Kombination DMSO/Oxalylchlorid ausprobiert (vgl. 2.). Diese Version liefert zwar ebenfalls 223, ist aber kaum geeignet, das oben erwähnte Standardverfahren zu ersetzen.



3.4.2. Baeyer-Villiger-Oxidation von Quadricyclanon

Setzt man 223 in Chloroform mit einem überschuß an *m*-Chlorperbenzoesäure (MCPBA) um, so erhält man nicht das gewünschte Lacton 219, sondern eine Verbindung der Summenformel $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$. Bei einem Unterschuß an MCPBA tauchen im Protonenresonanzspektrum Signale eines Olefins auf, welches vermutlich aber rasch epoxidiert wird. Die Signale im NMR weisen darüber hinaus darauf hin, daß sich ein Lacton gebildet hat. Völlig analoge Ergebnisse liefert die Umsetzung von 10 mit MCPBA, nur mit dem Unterschied, daß hier das Olefin nicht ganz so rasch epoxidiert wird. Als Struktur für das Olefin ergab sich schließlich der Tricyclus 225 und für das Epoxid der Tetracyclus 226. Das nachstehende Spektrum zeigt den Zustand nach etwa 50proz. Umsatz:



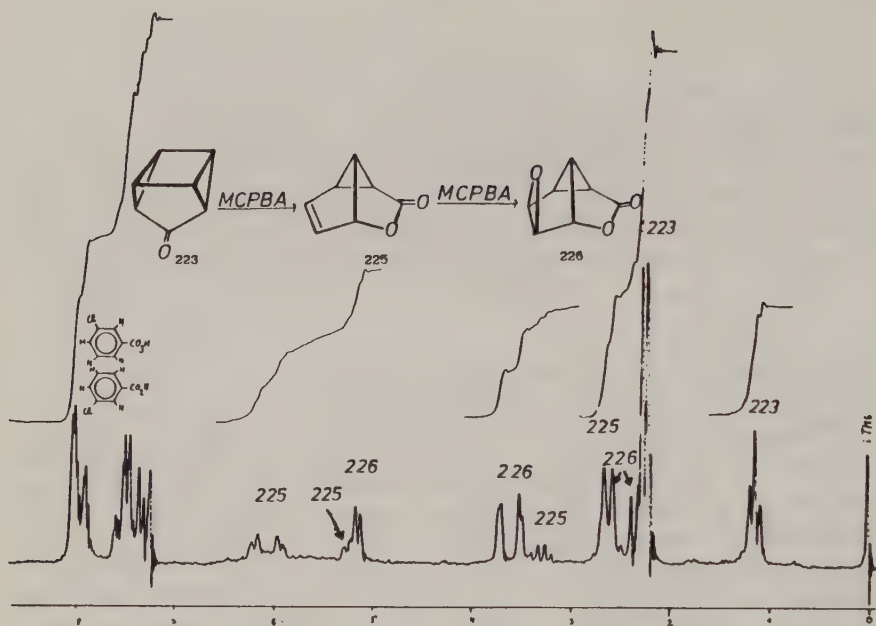


Abb. 5: ¹H-NMR-Spektrum der Umsetzung von 223 mit MCPBA.

Die Ermittlung der Struktur von 226 gelang durch Kombination vieler spektroskopischer Daten. IR- und UV-Spektren zeigten das Vorliegen eines γ -Butyrolactons an. Aus dem ¹³C-NMR ergab sich das Vorhandensein des Lactons, sowie zwei Epoxid- und drei Cyclopropan-Brückenkopf-Kohlenstoffe. Aus dem 2D-¹H-NMR-COSY-Experiment folgte weiter, daß die zwei Oxiranring-Protonen nicht mit den restlichen Protonen des Polycyclus koppeln. Daraus konnte geschlossen werden, daß der Epoxidring exo-ständig ist. Wäre der Epoxidring endo-ständig, sollten die Diederwinkel der Epoxidprotonen mit den benachbarten Brückenkopfprotonen etwa 0° betragen, so daß nach der Karplus-Gleichung²²⁾ starke Kopplungen zwischen diesen Protonen beobachtbar sein müßten. Bei 226 betragen die Diederwinkel etwa 70°. Die Esterfunktion von 226 könnte auch "invertiert" vorliegen, es würde sich dann um Verbindung 229 handeln. Für 229 ist für das Proton in 2-Position ein Dublett vom Dublett zu erwarten (Kopplungen zu 1-H und zu 9-H), während bei 226 das 5-H nur eine Kopplung zu 9-H aufweisen sollte. Da das Signal bei tiefstem Feld bei $\delta = 5.16$ ein Dublett ist

($J = 4.88 \text{ Hz}$), ist die Struktur 229 auszuschließen. Aus dem Massenspektrum ergibt sich zum einen die Summenformel. Zum anderen taucht das Fragment $m/e = 96$ auf. Hierbei handelt es sich vermutlich um das α -Fyron-Kation, welches sich leicht aus der vorgeschlagenen Struktur 226 ableiten läßt, nicht aber aus der auch denkbaren Struktur 230. Diese Fakten lassen für das isolierte Produkt die Struktur 226 als gesichert erscheinen.

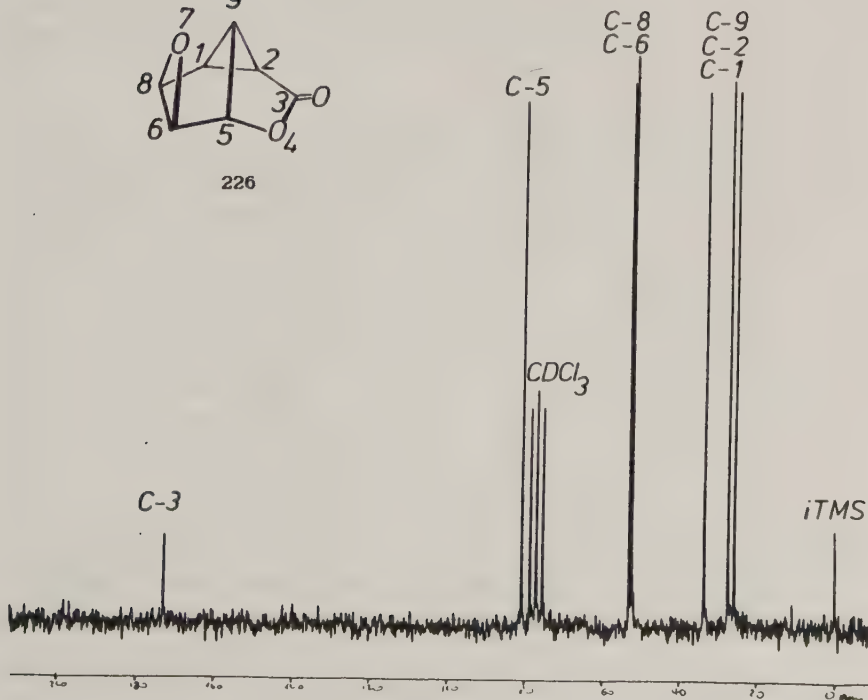
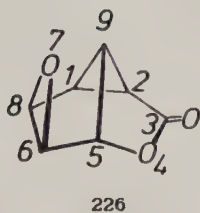
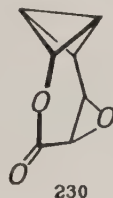
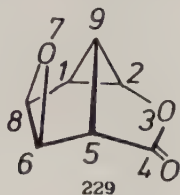


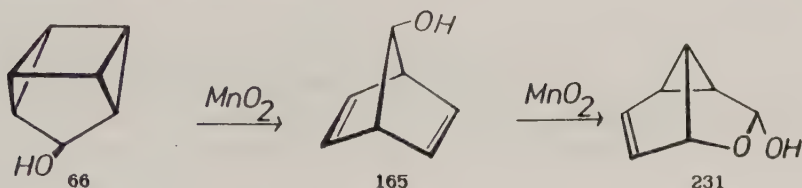
Abb. 6: ^{13}C -NMR-Spektrum von 226 in CDCl_3 .



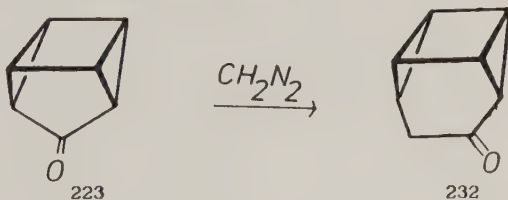
Abb. 7: 200 MHz- ^1H -NMR- und 200 MHz-2D- ^1H -COSY-NMR von 226 in CDCl_3

3.4.3 Mechanistische Überlegungen zur Baeyer-Villiger-Oxidation von Quadricyclanon

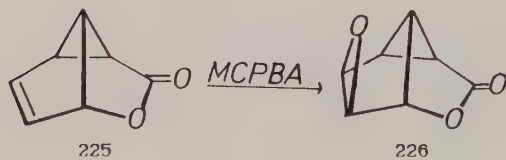
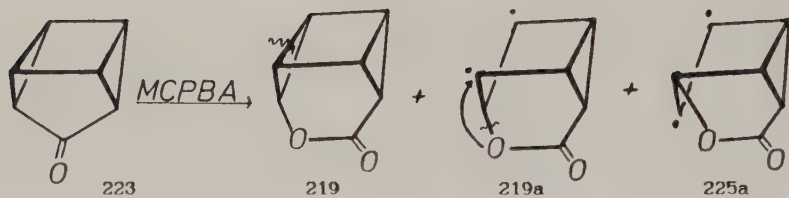
Die Bildung des Tricyclus 226 steht nicht beispieleslos da. Story berichtet, daß sowohl bei der Oxidation von 66 bzw. von 165 mit Mangandioxid das cyclische Halbaminal 231 entstehen soll²³:



Story geht davon aus, daß sich aus 66 primär 165 bildet, welches dann über eine Reihe von Umlagerungen und Oxidationen in 231 übergeht. Dies ist im Falle der Oxidation von 223 kaum vorstellbar, da Norbornadienone bei Raumtemperatur weniger als 1 Sekunde in CO und Benzol 191 zerfallen²⁴, im vorliegenden Fall sollte also die Bildung von Benzol 191 beobachtbar sein - dies ist aber nicht der Fall. Es erscheint also viel wahrscheinlicher, daß zuerst die erwartete Oxidation zum Lacton 219 eintritt. 219 sollte relativ stabil sein, da das analoge Reaktionsprodukt 232, entstanden aus 223 und Diazomethan faßbar ist (232 hat bei 35°C in CCl_4 eine Halbwertszeit von 106 Minuten)²⁴:



219 enthält einen Dreiring mit Donor-Rest. Aufgrund allgemeiner Überlegungen gilt, daß dadurch die dem Donor gegenüberliegende Dreiringseite geschwächt ist²⁵. Sollte sich nun diese Ringseite vollständig öffnen, so ergibt eine anschließende Umlagerung zwanglos 225. Die abschließende Epoxidation zu 226 ist mechanistisch kein Problem. Sie findet von der sterisch ungehinderten Seite statt. Die Reaktion sollte also wie folgt ablaufen:

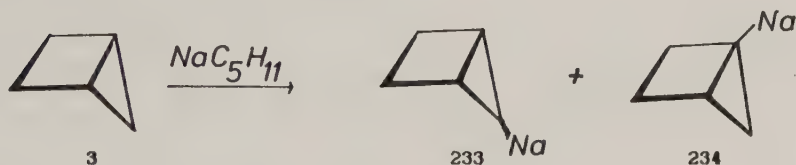


F. Anhang:

Versuche zur Darstellung von Derivaten des 1-Halogen-hausans

1. Einleitung

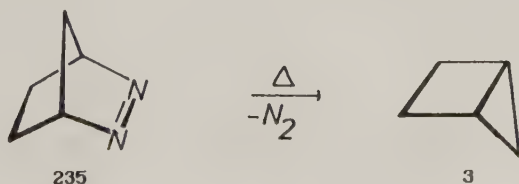
Das Hausan-Gerüst ist Bestandteil des Quadricyclans. Es ist somit von Interesse, auch halogenierte Bicyclo[2.1.0]pentane zu untersuchen. Durch Metallierung von Hausan 3 ist aber keine selektive Derivatisierung möglich, da die Umsetzung sowohl zu 1- als auch zu 5-substituierten Derivaten im Verhältnis 1:1 führt²⁶⁾:



Es gilt nun alternative Methoden zu entwickeln. Im folgendem seien zwei neue Wege diskutiert:

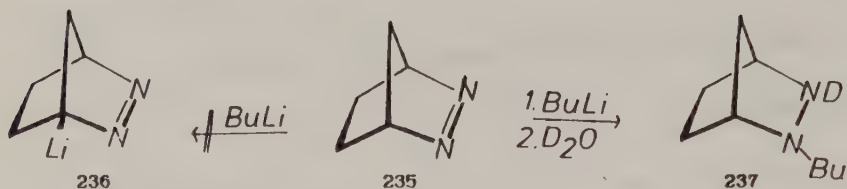
2. Versuch zur Darstellung von 1-Halogen-bicyclo[2.1.0]pentan

Der Grundkörper, das Hausan 3 wird durch Thermolyse des Azoalkans 235 hergestellt²⁷⁾.

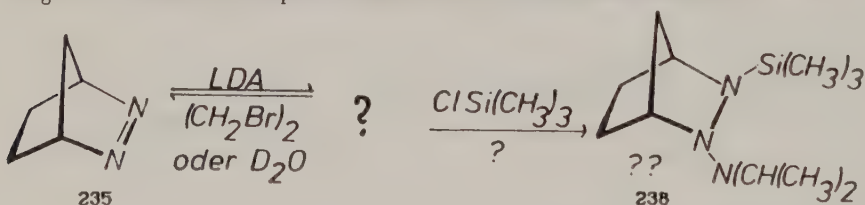


Gelingt es, den Brückenkopf von 235 zu lithieren, so erhält man die Möglichkeit, dort ein Halogen einzuführen. Zu diesem Zweck wurde 235 mit $n\text{-BuLi}$

umgesetzt. Aber anstatt der Abstraktion eines Protons zu 236 wurde *n*-BuLi nur an die Azo-Gruppe zu 237 addiert.



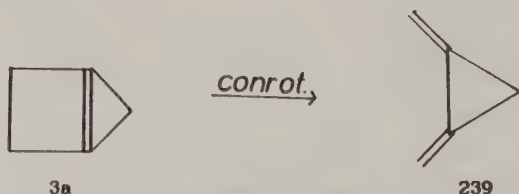
Verwendete man statt *n*-BuLi LDA, so trat sofort intensive Rotfärbung auf. Die Natur der entstandenen Spezies konnte nicht ermittelt werden, sicher ist jedoch, daß keine Metallierung der 1-Position stattgefunden hat, da die Umsetzung mit diversen Elektrophilen zumeist nur das Edukt 235 erbrachte.



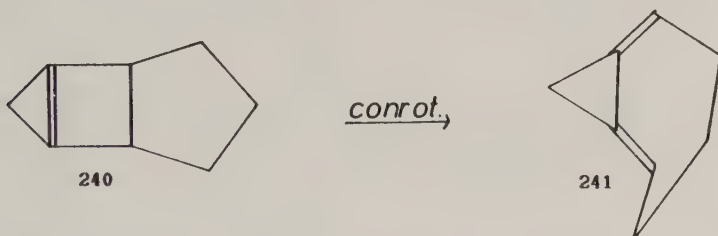
Diese Idee, zu 1-Halogen-hausane zu gelangen, entpuppt sich somit als Sackgasse.

3. Carbenadditionen an 1-Brom-cyclobutene

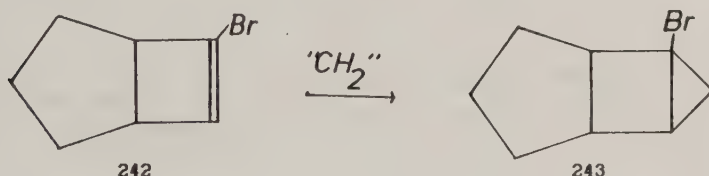
Eine der Überlegungen zu Beginn der vorliegenden Arbeit war es das Olefin 3a herzustellen. 3a hat aber die Möglichkeit, symmetriee erlaubt in das Bismethylen-cyclopropan 239 überzugehen:



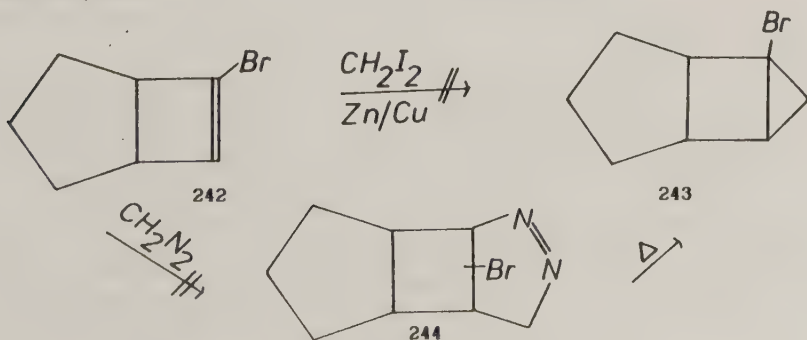
Deshalb wurde nicht der Grundkörper 3a, sondern das mit einem Fünfring überbrückte Derivat 240 als Zielverbindung ausersehen. Hier würde die symmetrierlaubte conrotatorische Ringöffnung zu einem cis-trans-Cycloheptadien 241 führen, welches thermodynamisch sehr ungünstig sein dürfte.



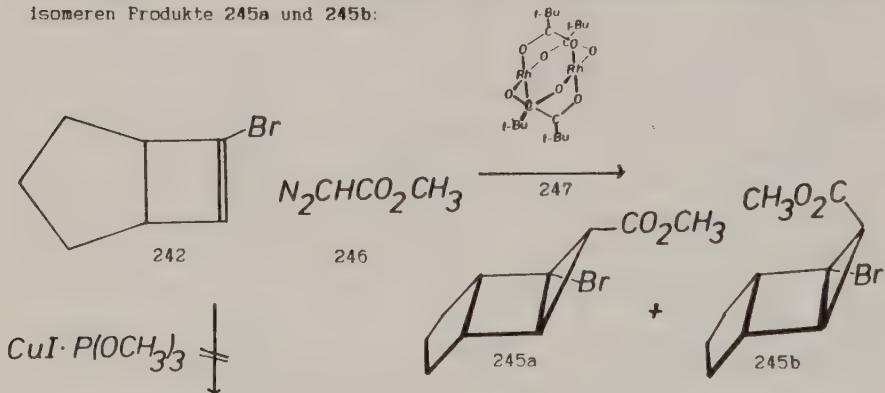
Das entsprechende Edukt zu 240 war das Brom-substituierte Tricyclo-[3.3.0.0^{2,4}]octan 243, welches aus dem bekannten 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242²⁹⁾ durch Methylen-übertragung hergestellt werden sollte.



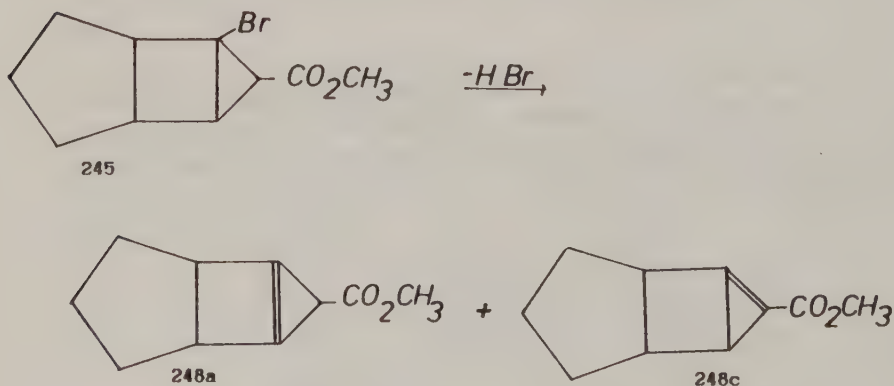
Zu diesem Zweck wurde 243 sowohl der Simmons-Smith-Reaktion unterworfen, als auch mit Diazomethan umgesetzt, allerdings ohne Erfolg. Ebenfalls ohne Erfolg blieb auch die Umsetzung von 243 mit Diazoessigester in Gegenwart eines Kupferkatalysators.



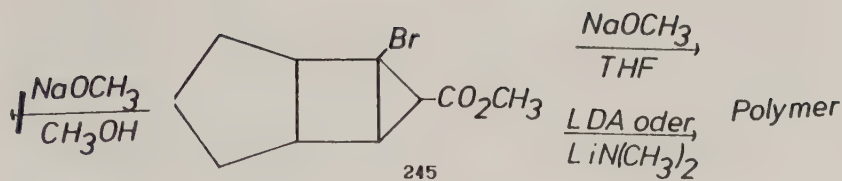
Erfolg brachte der Einsatz von Diazoessigsäure-methylester **246** in Gegenwart von Rhodium(II)-pivalat **247**. Dieser, von Doyle eingeführte Katalysator ermöglichte es, das relativ elektronenarme und sterisch anspruchsvolle 1-Brom-cyclobutenderivat **242** zu cyclopropanieren²⁴. Man erhielt hierbei die zwei isomeren Produkte **245a** und **245b**:



Die Anwesenheit der Esterfunktion läßt bei Eliminierungsversuchen allerdings neben Olefinen des Typs **248a** auch Olefin des Typs **248c** erwarten:



Bei mehreren Eliminierungsversuchen von **245** konnten keine Hinweise auf irgendwelche "Dehydrohausane" erhalten werden. Zumeist reisolierete man Edukt oder man erhielt Polymere.



Dieser Themenkreis wurde deshalb nicht mehr weiterverfolgt, Details finden sich im Experimentellen Teil.

G. Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Physikalische Meßgeräte

^1H -NMR-Spektren:

^1H -NMR-Spektren wurden mit dem EM 360 der Firma Varian bzw. mit dem WP 80 CW der Firma Bruker mit Tetramethylsilan (TMS) als internem Standard aufgenommen. Trimethylsilylhaltige Verbindungen wurden auch mit Chloroform ($\delta = 7.25$) als internem Standard vermessen.

^{13}C -NMR-Spektren:

^{13}C -NMR-Spektren wurden mit dem WP 80 FT der Firma Bruker gemessen. Als Standard diente TMS, bei trimethylsilylhaltigen Verbindungen auch CDCl_3 ($\delta = 77.0$) als interner Standard.

IR-Spektren

Die IR-Spektren wurden mit dem IR-IFS 45 der Firma Bruker registriert.

UV-Spektren

Die UV-Spektren wurden mit dem DMR-10 der Firma Zeiss gemessen.

Massenspektren

Die Massenspektren wurden auf dem Spektrometer MS 902 der Firma AEI aufgenommen. M^+ bedeute Molekülpeak, relative Intensitäten (in %) werden in Klammern angegeben.

GC/MS-Spektren

Die GC/MS-Spektren wurden in dem Analytischen Labor der Firma Bayer AG aufgenommen.

1.2. Bestrahlungsapparatur

Die Bestrahlungen wurden in Bestrahlungsapparaturen der Firma Normag, wenn nicht anders erwähnt, mit einem Quarztauchkühlfinger durchgeführt. Als Lichtquelle diente der Quarzhochdruckbrenner HPK 125 der Firma Phillips.

1.3. Lösungsmittel und Arbeitsweise

Die Lösungsmittel wurden nach den Vorschriften von Bunge¹⁰⁰ und Weissberger¹⁰¹ absolutiert und unter Reinstickstoff gehandhabt. Reaktionen mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen (Säurechloride, Carbanionen wie $n\text{-BuLi}$, Amidbasen und Lithiumaluminiumhydrid) wurden in ausgeheizten Apparaturen unter Reinstickstoffatmosphäre und in wasserfreien Lösungsmitteln durchgeführt.

1.4. Herkunft der wichtigsten Chemikalien

$n\text{-Butyllithium}$ ($n\text{-BuLi}$) in 1.6 molarer Lösung in $n\text{-Hexan}$ wurde ebenso wie Lithiumaluminiumhydrid von der Metallgesellschaft AG bezogen. Dibenzoylperoxid und Benzoesäure-tertiär-butyl-perester stammten von der Peroxid-Chemie. Die übrigen Chemikalien stammten von Janssen, Fluka AG und Merck-Schuchardt.

2. Oft benötigte Chemikalien

2.1. $n\text{-BuLi}$ in Ether

$n\text{-BuLi}$ in Hexan wurde i.Vak. eingengt und der Rückstand in wasserfreien Ether aufgenommen.

2.2. Lithiumdiisopropylamid, Lithiumtetramethylpiperidid und Lithiumaziridid

Zu 10 ml n-BuLi in Hexan (16.0 mmol) wurden entweder 2.5 ml (17.8 mmol) Diisopropylamin, oder 3.00 g (18.3 mmol) 2,2,6,6-Tetramethylpiperidin oder 1.0 ml (19.3 mmol) Aziridin getropft. Nach ca. 15 bis 30 min. Rühren (im Fall des Piperidins 60 min) wurde i.Vak. alles Flüchtige entfernt und der Rückstand in den gewünschten Lösungsmitteln aufgenommen.

2.3. Aziridin

Nachdem Aziridin (Ethylenimin) nicht mehr kommerziell erhältlich ist, soll hier die Synthese von Aziridin beschrieben werden¹⁰²⁾.

2.3.1. Ethanolamin-schwefelsäure-ester

133 g (2.18 mol) Ethanolamin wurden in 375 g 1,2-Dichlorbenzol eingetragen und langsam unter gutem Rühren 219 g (2.23 mol) Schwefelsäure so zugetropft, daß die Temperatur des Ansatzes 60°C nicht wesentlich überstieg. Nach zweistündigem Rühren wurde im Wasserstrahlvakuum erhitzt und das entstehende Wasser sowie das Dichlorbenzol entfernt. Der feste Rückstand wurde pulverisiert und bei 10^{-3} Torr und 100°C zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 295 g (2.09 mol, 94%) des Ethanolamin-schwefelsäure-esters.

IR (KBr): 3252, 3086, 2969, 1507, 1250, 1215, 1051, 1002, 991,
764 cm^{-1} .

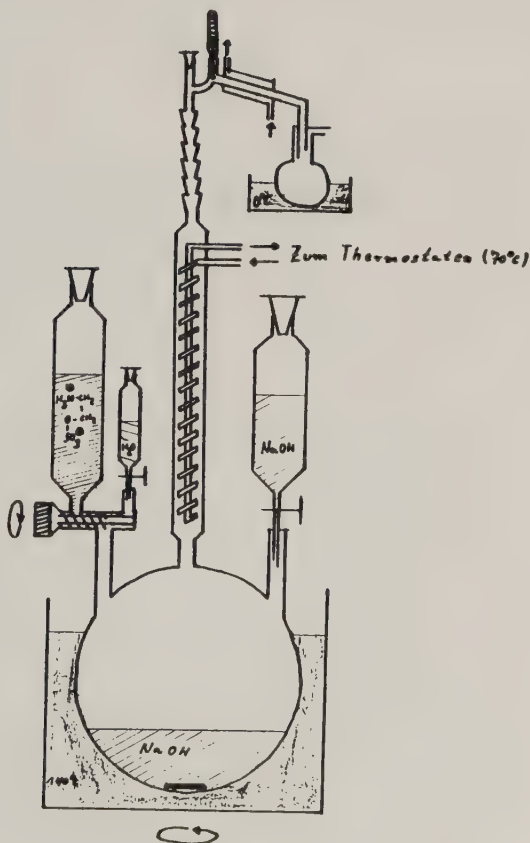
2.3.2. Aziridin

In der nachstehend abgebildeten 2-Liter-Apparatur wurden 300 g 20proz. Natronlauge zum Sieden erhitzt. Dazu wurde aus dem Feststofftropftrichter langsam 212 g (1.50 mol) Ethanolamin-schwefelsäure-ester dazugegeben. (Der gelegentlich verstopfte Trichter wurde mit wenig Wasser wieder freigespült). Gleichzeitig tropfte man noch 100 ml 33proz. Natronlauge zu. Während dieser Prozedur begann langsam das Aziridin durch den auf etwa 70°C thermostatisierten Rückflußkühler und die Vigreuxkolonne in die mit einigen Ätznatronstückchen besetzte Vorlage zu destillieren. Nach beendeter Zugabe des Esters wurde der Rückfluß-

kühler auf ca. 80°C thermostatisiert und gleichzeitig weitere 100 ml 33proz. Natronlauge zugetropft. Nach mindestens zwei Stunden oder nach dem Ende der Aziridin-Destillation konnte der Versuch abgebrochen werden. Je nach Wassergehalt des Destillats wurde das Aziridin noch über KOH getrocknet und feindestilliert (Auch hier gab man einige KOH- oder NaOH-Plättchen in die Vorlage!). Man erhielt zwischen 26.5 g und 38.8 g (615 bis 900 mmol, 41-60%) Aziridin vom Sdp. 54-55°C.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.35$ (br.s.; 1H, NH), 1.61 (s; 4H, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$).

Abb.8: Apparatur zur Synthese von Aziridin



2.4. Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) 46

4.00 g (43.4 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **36** und 1.40 g (≈ 518 mg = 5.03 mmol Rh) Rhodium(III)chlorid-hydrat wurden in 20 ml Ethanol gelöst und zwei Tage unter Stickstoff gerührt. Der gelbe, feinkristalle Niederschlag wurde abgesaugt, mit wenig kaltem Methanol gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Man erhielt so 952 mg (2.07 mmol; 82%) Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46**, welches ohne weitere Reinigung verwendet wurde.

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): δ = 0.63 (m; 4H, 7-H, 7'-H), 3.15 (m; 4H, 1-H, 4-H, 1'-H, 4'-H), 3.75 (q, J = 2 Hz; 8H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H, 2'-H, 3'-H, 5'-H, 6'-H).

Die Isomerisierungen mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** wurden entweder präparativ durchgeführt oder durch Zugabe des Katalysators in die Lösung einer NMR-Probe und dann nur analytisch verfolgt. Unter der Angabe "Spatelspitze" Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** sind Mengen von etwa 0.5 mg gemeint.

2.5. Cyclopentadien

In einem 1-Literkolben mit einem auf etwa 75°C temperatierten Rückflußkühler und darauf angebrachter Vigreuxkolonne (Analoger Kühleraufbau wie bei der Aziridinsynthese; siehe oben) wurden etwa 800 ml dimeres Cyclopentadien bis zum Rückflußkochen erhitzt (Ölbad etwa 190-200°C). Im Verlauf mehrerer Stunden destillierte dabei das monomere Cyclopentadien siedepunktsrein (40-41°C) ab. Die Ausbeute betrug ca. 80-90%. Das monomere Cyclopentadien ist bei -20 bis -30°C längere Zeit haltbar; es wurde kurz vor Verwendung destilliert.

3. Synthese der substituierten Propiolsäuren

3.1. Propiolsäure H-25

Propinsäure (Propiolsäure, H-25) kann aus Propargylalkohol H-20 bequem durch Chrom(VI)oxid-Behandlung gewonnen werden'''.
'''

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.00 (s; 1H, 3-H); 10.27 (s; 1H, CO_2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 74.03 (s; C-2), 77.81 (d; C-3), 156.23 (s; C-1).

3.2. Tetrolsäure M-25

Ausgehend von Acetessigester erhält man in guten Ausbeuten 2-Butin-säure (Tetrolsäure, M-25) ¹²³:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 2.00 (s; 3H, 4-H), 11.18 (br.s; 1H, CO_2).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 3.88 (q; C-4), 71.97 (s; C-2), 88.90 (s; C-3), 158.56 (s; C-1).

MS (70 eV; 25°C): m/e = 84 (M^+ ; 5%), 44 (100), 40 (96).

3.3. Trimethylsilylpropionsäure S-25

3.3.1. 3-Trimethylsilylpropargylalkohol S-20

Einwirkung von Grignard -Lösungen auf Propargylalkohol H-20 und anschließende Reaktion mit Trimethylchlorsilan ergibt nach saurer Aufarbeitung 3-Trimethylsilylpropinol S-20 ¹⁰³:

IR (Film): 3316, 2962, 2178, 1251, 1042, 985, 846, 761 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.19 (s; 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.58 (br.s; 1H, OH), 4.23 (s; 2H, 1-H).

3.3.2 3-Trimethylsilyl-propionsäure S-25

Zu 11.0 g (85.8 mmol) 3-Trimethylsilyl-propinol S-20 in 50 ml Aceton wurde bei 0°C die Lösung von 14.4 g (144 mmol) Chrom(VI)oxid in 15.0 ml konz. Schwefelsäure und 60.0 ml Wasser getropft. Die so erhaltene Lösung wurde über Nacht gerührt. Der Ansatz wurde 1. Vak. eingengt und anschließend ausgeethert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether 1.Vak. entfernt. Der Rückstand wurde 1. Vak. fraktioniert. Bei 110-117°C/15Torr gingen 8.26 g (58.1 mmol, 68%) 3-Trimethylsilylpropionsäure S-25 über.

Eine Syntheseealternative ist die Umsetzung von 2-Trimethylsilylacetylid mit Kohlendioxid ¹⁰⁴.

IR (Film): 3080, 2965, 2178, 1695, 1404, 1255, 922, 849 cm^{-1} .
 $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.25$ (s; 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 10.98 (s; CO_2H).
 $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.97$ (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 94.08 (s; C-2), 96.89 (s; C-3), 157.47 (s; C-1).

3.4. Trimethyltetrölsäure Bu-25

3.4.1. Pinakolon 30 und Phosphorpentachlorid

Aus einem Moläquivalent Pinakolon 30 und einem Moläquivalent Phosphorpentachlorid wurden sowohl 2-Chlor-3,3-dimethyl-but-1-en 30a als auch 2,2-Dichlor-3,3-dimethyl-butan 30b gewonnen¹⁰⁸.

Daten des Monochlorids:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.15$ (s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 5.05 (m; 2H, 1-H).

Daten des Dichlorids:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s; 9H, $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 2.13 (s; 3H, 1-H).

3.4.2. 3,3-Dimethyl-but-2-in, tert-Butylacetylen 31

a) Zu 360 mmol LDA in 150 ml Ether wurden bei -78°C die Lösung von 14.0 g (90.3 mmol) 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan 30b in 100 ml Ether getropft und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde i. Vak. alles Flüchtige entfernt und dann der Rückstand unter Trockeneiskühlung vorsichtig mit 180 ml 2 N Salzsäure hydrolysiert. Die dabei entstehende organische Phase wurde abgetrennt und destilliert. Bei $36-38^\circ\text{C}$ gingen 1.98 g (24.1 mmol, 27%) 3,3-Dimethylbutin 31 über.

b) Zu 320 mmol LDA in 200 ml Ether wurden bei -78°C die Lösung von 12.0 g (101 mmol) 2-Chlor-3,3-dimethylbuten 30a in 50 ml Ether getropft und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wurde i. Vak. alles Flüchtige entfernt und dann der Rückstand unter Trockeneiskühlung vorsichtig mit 160 ml 2 N Salzsäure hydrolysiert. Die dabei entstehende organische Phase wurde abgetrennt und destilliert. Bei $36-42^\circ\text{C}$ gingen 7.48 g (91.1 mmol, 90%) 3,3-Dimethylbutin 31 über.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.23$ (s; 9H, CH_3), 2.03 (s; 1H, 1-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.26$ (s; C-3), 30.93 (q; CH_3), 66.42 (d; C-1), 93.08 (s; C-2).

3.4.3. 4,4-Dimethylpent-2-insäure Bu-25

Das Lithiumsalz des 3,3-Dimethylbutins 30 wurde entweder durch Umsetzung von 2,2-Dichlor-3,3-dimethylbutan 30b bzw. 2-Chlor-3,3-dimethylbuten 30a mit LDA (vgl. 3.4.2) oder durch Einwirken von LDA (2 Moläquiv.) auf 3,3-Dimethylbutin 31 (1 Moläquiv.) hergestellt. In beiden Fällen wurde der Ansatz bei -78°C mit reichlich trockenem, kleingestossenem Trockeneis versetzt. Nachdem sich der Ansatz auf Raumtemp. erwärmt hatte, wurde er mit 2 N Salzsäure angesäuert und ausgeethert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde in einem Schwertkolben destilliert. Bei $110-120^\circ\text{C}/12$ Torr erhielt man in etwa 50proz. Ausbeute 4,4-Dimethylpentinsäure Bu-25¹⁴ als meist rasch erstarrende Kristallmasse.

IR (Film): 3060, 2960, 2205, 1690 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.25$ (s; 9H, CH_3), 10.90 (s; 1H, CO_2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 27.64$ (s; C-4), 29.80 (q; CH_3), 71.60 (s; C-2), 99.01 (s; C-3), 157.93 (s; CO_2H).

$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{O}_2$ (126.2) Ber. C 66.65 H 8.00

Gef. C 67.16 H 8.70

3.5. Phenylpropionsäure P-25

3-Phenylpropionsäure P-25 wurde leicht aus Zimtsäureester 32 durch Bromierung und anschließende Ätzkali-behandlung erhalten¹⁵:

IR (KBr): 3426, 2994, 2228, 2204, 1685 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 7.40$ (m; 5H, Aromaten-H), 8.90 (br.s; 1H, CO_2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 80.14$ (s; C-2), 89.05 (s; C-3), 119.13 (s; C-1'), 128.64 (d), 131.09 (d; C-4'), 133.24 (d), 158.71 (s; CO_2H).

3.6. Acetylendicarbonsäure, Butindisäure C-25

Aus dem Monokaliumsalz der Acetylendicarbonsäure wurde die freie Säure günstiger durch Einsatz eines Perforators gewonnen als durch das in der Literatur beschriebene Verfahren¹⁶⁾. Zu diesem Zweck wurden 25.0 g (164 mmol) des Monokaliumsalzes der Butin-2-disäure C-25' in einem 500 ml Perforator in ein Gemisch von 40 ml konz. Schwefelsäure und 100 ml Wasser eingetragen und über Nacht mit Diethylether extrahiert. Der Ether wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 18.6 g (163 mmol, 99%) Butin-2-disäure C-25.

IR (KBr): 3082, 1714 cm^{-1} .

4. 3-substituierte Norbornadien-2-carbonsäure-Derivate

4.1.1. Norbornadien-2-carbonsäure H-26

5.00 g (71.4 mmol) frisch destillierte Propiolsäure H-25 wurden in einem 100-ml-Erlenmeyerkolben in einem größeren Eisbad vorgelegt und mit 10.0 ml (122 mmol) frisch destilliertem Cyclopentadien gemischt. Der Kolben wurde mit einem Stopfen verschlossen und man ließ das Eisbad über Nacht auftauen. Die ausgefallenen Kristalle wurden abgesaugt und mit Petrolether gewaschen. Nach dem Trocknen erhielt man 5.95 g (43.7 mmol, 61%) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure H-26¹⁷⁾ vom Schmp. 91-92.5°C. Die Substanz neigt zur Polymerisation und sollte rasch verarbeitet werden.

IR (KBr): 3430, 3004, 1660 cm^{-1} .

UV (CH_2CN): λ_{max} (lg ϵ) = 227 (3.56), 260 nm (3.07).

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 2.14 (m; 2H, 7-H), 3.68 (m; 1H, 4-H), 3.89 (m; 1H, 1-H), 6.64 (m; 1H, 5-H), 6.85 (m; 1H, 6-H), 10.73 ((br.s; 1H, CO_2H).

¹³C-NMR (CDCl_3): δ = 49.8 (d; C-4), 51.89 (d; C-1), 74.45 (t; C-7), 141.54 (d; C-5), 143.75 (d; C-6), 149.08 (s; C-2), 159.23 (d; C-3), 170.16 (s; CO_2H).

4.1.2. Norbornadien-2-carbonsäure-methylester H-26-B

10.0 g (119 mmol) Propinsäure-methylester H-25-E und 7.90 g (120 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden unter Eiskühlung vereinigt und anschließend 6 h auf dem Wasserbad erwärmt. Bei 95°C/20 Torr gingen 7.50 g (49.9 mmol, 42%) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester H-26-B¹⁰⁷⁾ als farblose Flüssigkeit mit fruchtartigem Geruch über.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.08 ("t"; 2H, 7-H), 3.69 (s; 3H, OCH₃), 3.70 (m; 1H, 4-H), 3.88 (m; 1H, 1-H), 6.67 (m; 1H, 5-H), 6.88 (m; 1H, 6-H), 7.59 (d, J=2.8 Hz; 1H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 50.25 (d; C-4), 51.07 (q; OCH₃), 51.67 (d; C-1), 74.33 (t; C-7), 141.84 (d; C-5), 143.66 (d; C-6), 149.60 (s; C-2), 155.35 (d; C-3), 164.77 (s; -CO-).

4.2. 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure M-26

4.2.1. Butin-2-säure-chlorid M-25-C und Charakterisierung der Nebenprodukte

21.0 g (250 mmol) Butin-2-säure M-25 und 27.0 ml (372 mmol) Thionylchlorid wurden vereinigt und solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte¹⁰⁷⁾. Das so entstandene Produktgemisch enthielt neben unumgesetztem Thionylchlorid als Komponenten Butin-2-säure-chlorid M-25-C, Z-3-Chlor-but-2-en-säure-chlorid 34a und E-3-Chlor-but-2-en-säure-chlorid 34b im Verhältnis (gemäß ¹H-NMR) 76:15:8.

Nach dem Ende der Gasentwicklung wurde der Rückflußkühler durch eine Destillationsbrücke ersetzt und überschüssiges Thionylchlorid abdestilliert (Siedebereich 80-100°C). Anschließend destillierte im Bereich von 100-125°C (Ölbad nicht über 160°C!) 20.5 g (ca. 200 mmol, ca.80%) relativ reines Butin-2-säure-chlorid M-25-C ab.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.10 (s; 3H, CH₃).

Der Rückstand der Destillation ergab bei 50-80°C/15 Torr 6.18 g (44.5 mmol, 18%) ein 2:1-Gemisch von Z-3-Chlor-but-2-en-säure-chlorid **34a** und E-3-Chlor-but-2-en-säure-chlorid **34b**.

Daten des Z-3-Chlor-but-2-en-säure-chlorids **34a**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.24$ (d, $J=1.0$ Hz; 3H, 4-H), 6.35 (q, $J=1.0$ Hz; 1H, 2-H).

Daten des E-3-Chlor-but-2-en-säure-chlorids **34b**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.53$ (d, $J=1.0$ Hz; 3H, 4-H), 6.35 (q, $J=1.0$ Hz; 1H, 2-H).

Dieses Chlorid-Gemisch wurde in eine Lösung von 10.0 g (94.3 mmol) Soda in 150 ml Wasser eingetragen und 1 h gerührt. Die so erhaltene Lösung wurde mit Methylenchlorid gewaschen und anschließend mit konz. Salzsäure vorsichtig angesäuert. Nach Extraktion mit Ether wurde die neu erhaltene organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Zurück blieben 2.58 g (21.4 mmol, 48%) eines 65:35 Gemisches von Z-3-Chlor-but-2-en-säure und E-3-Chlor-but-2-en-säure⁽¹⁰⁸⁾.

Daten der Z-3-Chlor-but-2-en-säure:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.24$ (d, $J = 1.0$ Hz; 3H, 4-H), 6.00 (q, $J = 1.0$ Hz; 1H, 2-H), 10.75 (br.s; CO_2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.56$ (q; C-4), 116.31 (d; C-2), 149.42 (s; C-3), 169.38 (s; CO_2H).

Daten der E-3-Chlor-but-2-en-säure:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 2.55$ (d, $J = 1.0$ Hz; 3H, 4-H), 6.08 (q, $J = 1.0$ Hz; 1H, 2-H), 10.75 (br.s; 1H, CO_2H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 24.05$ (q; C-4), 118.73 (d; C-2), 155.66 (s; C-3), 170.13 (s; CO_2H).

Aus einem Destillationsvorlauf von 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-methylesters **M-56-B** (siehe unten) konnte der Z-3-Chlor-but-2-en-säure-methylester⁽¹⁰⁸⁾ gefunden werden:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.23 (d, J = 1.2 Hz; 3H, 4-H), 3.70 (s; 3H, OCH₃), 5.98 (q, J = 1.2 Hz; 1H, 2-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.17 (q; C-4), 51.28 (q; OCH₃), 116.62 (d; C-2), 146.27 (s; C-3), 164.1 (C-1).

MS (70 eV; 25°C): m/e = 134 (M⁺, 29%), 103 (100).

4.2.2. 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-methylester M-26-B

Die Synthese von 3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester **M-26-B** gelingt gemäß Literatur²¹⁾.

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 205 (3.89), 228 (3.56), 264 nm (3.22).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (m; 2H, 7-H), 2.20 (s; CH₃), 3.40 (m; 1H, 4-H), 3.68 (s; 3H, OCH₃), 3.85 (m; 1H, 1-H), 6.68 (m; 1H, 5-H), 6.83 (2m; 1H, 6-H).

4.2.3. 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure M-26

17.4 g (169 mmol) Butinsäurechlorid **M-25-C** und 30 ml (365 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden unter Eiskühlung vereinigt. Der Kolben wurde gut verschlossen und langsam im Eisbad auf Raumtemp. gebracht. Nach zwei Tagen wurde der gesamte Ansatz unter kräftigem Rühren in eine Lösung von 40.0 g (377 mmol) Soda in 400 ml Wasser eingetragen und nach einstdg. Rühren wurde mehrmals mit Chloroform gewaschen und anschließend mit konz. Salzsäure angesäuert. Die so erhaltene Suspension wurde mit Ether extrahiert. Der Extrakt wurde 1. Vak. eingengt und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Man erhielt so 12.0 g (79.9 mmol, 47%) 3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure **M-26** vom Schmp. 89-91°C. Spektroskopische Daten siehe Literatur²⁰⁾; ferner:

UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 204 (3.96), 230 (3.59), 266 nm (3.35).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.02 (m; 2H, 7-H), 2.23 (s; 3H, CH₃), 3.40 (m; 1H, 4-H), 3.90 (m; 1H, 1-H), 6.64 (m; 1H, 5-H), 6.86 (m; 1H, 6-H), 11.54 (br.s; 1H, CO₂H).

4.2.4 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-chlorid M-26-C

20.5 g (200 mmol) Butin-2-säure-chlorid M-25-C wurden unter Eiskühlung vorgelegt und 50.0 ml (60.8 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien zugegeben. Nachdem beide Substanzen gründlich vermischt worden war, wurde der Kolben gut verschlossen und im Eisbad langsam auf Raumtemp. gebracht. Nach zwei Tagen wurde im Hochvakuum destilliert. Nach viel Vorlauf (dimeres Cyclopentadien) erhielt man zwischen 45 und 55°C/10⁻³Torr 27.1 g (161 mmol, 80%) 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-chlorid M-25-C als sich meist rasch rot verfärbende Flüssigkeit. Bei der Destillation war zu beachten, daß die Ölbadtemperatur 80°C nicht überstieg, um die Gefahr von Spontanpolymerisationen am Ende der Destillation zu verringern.

¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 2.08 (m; 2H, 7-H), 2.30 (s; 3H, CH ₃), 3.51 (m; 1H, 4-H), 3.95 (m; 1H, 1-H), 6.60 (m; 1H, 5-H), 6.90 (m; 1H, 6-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 18.20 (q; CH ₃), 53.22 (d; C-4), 59.58 (d; C-1), 70.18 (t; C-7), 139.97 (d; C-5), 143.12 (s; C-2), 144.24 (d; C-6), 162.86 (s; COCl), 178.92 (s; C-3).

4.2.5 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-diethylamid M-26-DEA

Bei 0°C wurde zu 3.85 g (22.8 mmol) 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-chlorid M-26-C langsam 3.33 g (45.6 mmol) Diethylamin zugetropft. Der gesamte Ansatz wurde in 100 ml Wasser und 50 ml Ether aufgenommen. Die Etherphase wurde nach dem Trocknen über Magnesiumsulfat i. Vak. eingengt und der Rückstand bei 10⁻³Torr destilliert. Bei 65-75°C gingen 2.19 g (10.7 mmol, 47%) N,N-Diethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-amid M-26-DEA als gelbe Flüssigkeit über.

IR (Film):	2971, 2935, 2868, 1617, 1424 cm ⁻¹ .
UV (CH ₂ Cl ₂):	λ _{max} (lg ε) = 208 (4.01), 245 nm (3.51).
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.10 (t, J = 7.6Hz; 6H, CH ₂ CH ₃), 1.80 (s; 3H, CH ₃), 2.01 (m; 2H, 7-H), 3.30 (m; 4H, CH ₂ CH ₃), 3.38 (m; 1H, 4-H), 3.59 (m; 1H, 1-H), 6.70 (m; 1H, 5-H), 6.80 (m; 1H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.84$ (q; CH_2CH_3), 15.84 (q; CH_3), 40.10 (t; CH_2CH_3), 53.43 (d; C-4), 55.91 (d; C-1), 70.82 (t; C-7), 140.54 (d; C-5), 142.06 (s; C-2), 143.15 (d; C-6), 151.23 (s; C-3), 169.32 (s; CONEt_2).

MS (70 eV, 110°C): $m/e = 205$ (M^+ , 60%), 133 (100), 67 (86).

$\text{C}_{13}\text{H}_{19}\text{NO}$ (205.3) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82

Gef. C 75.62 H 9.47 N 6.82

4.2.6 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-ethylamid N-26-BA

3.48 g (20.6 mmol) 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-chlorid N-26-C wurden in 10 ml Ether aufgenommen und zu 5.0 ml (76.5 mmol) Ethylamin (frisch aus Ethylaminhydrochlorid und Natronlauge hergestellt) in 10 ml Ether bei 0°C getropft. Nach zweistdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 10 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand erbrachte bei $85-87^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 1.34 g (7.56 mmol, 37%) N-Ethyl-3-methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-amid N-26-BA als viskoses Öl, welches nach einigen Tagen zu einem Feststoff mit dem Schmp. $56-58^\circ\text{C}$ erstarrte.

IR (Film): 3335, 2970, 2936, 2868, 1617, 1526 cm^{-1} .

UV (CH_2CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 208 (4.05), 255 nm (3.48).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.16$ (t, $J = 7.3$ Hz; 3H, CH_2CH_3), 1.96 (m; 2H, 7-H), 2.13 (s; 3H, CH_3), ca. 3.29 (2q, $J=7.3$ Hz, 2H, syn- und anti- CH_2CH_3), 3.30 (m; 1H, 4-H), 3.65 (m; 1H, 1-H), 5.40 (br.s; 1H, NH), 6.71 (m; 2H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 15.05$ (q; CH_2CH_3), 16.63 (q; CH_3), 34.08 (t; CH_2CH_3), 51.43 (d; C-4), 57.67 (d; C-1), 70.73 (t; C-7), 140.87 (s; C-2), 141.15 (d; C-5), 142.84 (d; C-6), 161.77 (s; C-3), 166.04 (s; CONHEt).

MS (70 eV, 25°C): $m/e = 177$ (M^+ , 100%), 133 (48), 105 (52).

$\text{C}_{11}\text{H}_{15}\text{NO}$ (177.2) Ber. C 74.54 H 8.53 N 7.90

Gef. C 75.01 H 8.54 N 7.69

4.2.7. 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-aziridid M-26-A

Unter Eiskühlung wurden 9.0 ml (180 mmol) Aziridin und 25.0 ml (185 mmol) Triethylamin in 160 ml Benzol vorgelegt und 27.1 g (161 mmol) 3-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-chlorid M-26-C in 80 ml Benzol zugetropft. Nach einstdg. Rühren bei Raumtemp. wurden dem Ansatz 200 ml 2 N Ammoniak zugegeben. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und nach Entfernung des Ethers i. Vak. destilliert. Bei 66-67°C/10⁻³Torr gingen 18.5 bis 23.6 g (106-135 mmol, 66-84%) 3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-aziridid M-26-A über, welches des öfteren mit dem isomeren 2-(3'-Methylbicyclo[2.2.1]hepta-2',5'-dien-2'-yl)-oxazolin 58 verunreinigt war.

IR (Film): 3070, 3002, 2976, 2938, 1669, 1333 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.01 (m; 2H, 7-H); 2.18 (m; 4H, N(CH₂)₂), 2.23 (s; 3H, CH₃), 3.39 (m; 1H, 4-H), 3.95 (m; 1H, 1-H), 6.70 (m; 1H, 5-H), 6.83 (m; 1H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.42 (q; CH₃), 25.20 (t; N(CH₂)₂), 51.13 (d; C-4), 58.16 (d; C-1), 70.63 (t; C-7), 140.78 (d; C-5), 141.69 (s; C-2), 143.72 (d; C-6), 169.01 (s; C-3), 177.55 (s; CO).

MS (70 eV, 35°C): m/e = 175 (M⁺, 6%), 132 (15), 66 (100).

C₁₁H₁₃NO (175.2) Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99

Gef. C 74.58 H 7.38 N 7.84

Daten des Oxazolins siehe 5.2.5.1

4.3.1. 3-Trimethylallyl-norbornadien-2-carbonsäure S-26

Zu 10.0 g (70.3 mmol) Trimethylsilylpropinsäure S-25 wurden 10.0 ml (122 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien gegeben und 3 h auf dem Wasserbad erhitzt. Nach drei h wurden erneut 10.0 ml (122 mmol) Cyclopentadien zugegeben und die Mischung weitere drei h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Ansatz mehrmals mit 2 N Natronlauge ausgeschüttelt. Die vereinigten wäßrigen Extrakte wurden mit Chloroform gewaschen und mit konz. Salzsäure angesäuert. Nach mehrmaligem Ausschütteln mit Ether wurden die vereinigten etherischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Man erhielt so 8.94 g (42.9 mmol, 61%)

3-Trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure **S-26** vom Schmp. 103-104 °C²⁹.

IR (KBR): 3436, 2996, 2973, 2945, 1670, 1292, 1248, 843 cm⁻¹.
 UV (CH₂Cl₂): λ_{max} (lg ϵ) = 243 (3.56), 270 nm (3.18).
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.10 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.99 (m; 2H, 7-H), 3.94 (m; 2H, 1-H und 4-H), 6.59 (m; 1H, 5-H), 6.80 (m; 1H, 6-H), 11.10 (br.s; 1H, CO₂H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.125 (q; Si(CH₃)₃), 52.88 (d; C-4), 57.40 (d; C-1), 72.57 (t; C-7), 141.30 (d; C-5), 143.24 (d; C-6), 156.81 (s; C-2), 171.44 (s; CO₂H), 174.95 (s; C-3).
 MS (70 eV, 30 °C): m/e = 208 (M⁺, 10%), 66 (100).
 C₁₁H₁₆O₂Si (208.3) Ber. C 63.42 H 7.74
 Gef. C 65.23 H 7.58

4.3.2. 3-Trimethylsilyl-norbornadien-2-carbonsäure-methylester **S-26-B**

Synthese und Daten siehe bei 5-Trimethylsilyl-quadracyclan-1-carbonsäure-methylester **S-27-B** 5.3.2.

4.4. 3-*tert*-Butyl-norbornadien-2-carbonsäure **Bu-26**

4.4.1. 4,4-Dimethylpentinsäure-chlorid **Bu-25-C** und Charakterisierung des Nebenprodukts

1.00 g (7.92 mmol) 4,4-Dimethylpentinsäure **Bu-25** und 2.50 g (21.0 mmol) Thionylchlorid wurden vereinigt und solange unter Rückfluß erhitzt, bis die Gasentwicklung aufhörte²⁹. Gemäß ¹H-NMR bestand das so erhaltene Rohprodukt neben unumgesetzten Thionylchlorid aus einem 9:1-Gemisch von 4,4-Dimethyl-pentinsäure-chlorid **Bu-25-C** und Z-3-Chlor-4,4-dimethylpentensäure-chlorid **35**. Destillation ergab 450 mg (3.11 mmol, 39%) 4,4-Dimethyl-pentinsäure-chlorid **Bu-25-C** hinreichender Reinheit vom Sdp. 50 °C/20 Torr.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (s; 9H, CH₃).

Analoges Vorgehen erbrachte aus 18.0 g (143 mmol) 4,4-Dimethylpentensäure Bu-25 und 41.6 g (350 mmol) Thionylchlorid 11.8 g (65.2 mmol, 46%) Z-3-Chlor-4,4-dimethylpentensäure-chlorid 35 vom Sdp. 90°C/15 Torr.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ (s; 9H, CH_3), 6.30 (s; 1H, 2-H).

Aufarbeitung mit Methanol erbrachte Z-3-Chlor-4,4-dimethylpentensäure-methylester 100 vom Sdp. 35°C/10 $^{-2}$ Torr als farblose Flüssigkeit mit intensivem bananenähnlichem Geruch.

Brechungsindex: $n_D^{20} = 1.4467$

IR (Film): 2968, 1740, 1640 cm^{-1} .

UV (CH_2CN): λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 222 nm (3.96).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.24$ (s; 9H, CH_3), 3.74 (s; 3H, OCH_3), 6.08 (s; 1H, 2-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 28.62$ (q; CH_3), 40.28 (s; C-4), 51.37 (q; OCH_3), 113.52 (d; C-2), 159.20 (s; C-3), 164.86 (s; C-1).

MS (70 eV, 50°C): $m/e = 176$ (M^+).

$\text{C}_6\text{H}_{12}\text{ClO}_2$ (176.6) Ber. C 54.40 H 7.42

Gef. C 55.09 H 7.45

4.4.2. 3-tert-Butyl-norbornadien-2-carbonsäure Bu-26

519 mg (3.59 mmol) 4,4-Dimethylpentensäure-chlorid Bu-25-C und 2.0 ml (3.59 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden vereinigt. Nach zweitägigem Rühren wurden erneut 2.0 ml (3.59 mmol) Cyclopentadien zugegeben und erneut zwei Tage gerührt. Danach wurde der Ansatz mehrmals mit 2 M Sodalösung extrahiert. Die vereinigten Extrakte wurden nacheinander mit Chloroform gewaschen, mit konz. Salzsäure angesäuert und dann mit Ether ausgeschüttelt. Die Etherphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet, der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand im Hochvakuum bei 10 $^{-3}$ Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 550 mg (2.86 mmol, 80%) 3-tert-Butyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure Bu-26 vom Schmp. 112-113°C.

IR (KBr):	3431, 3005, 2964, 2865, 1669, 1293, 1258, 719 cm^{-1} .
UV (CH_2CN):	λ_{max} ($\lg \epsilon$) = 206 (3.72), 230 (3.33), 265 nm (3.10).
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.23 (s; 9H, CH_3), 1.91 (m; 2H, 7-H), 3.79 (m; 2H, 1-H und 4-H), 6.64 (m; 1H, 5-H, 6.85 (m; 1H, 6-H, 10.60 (br.s; 1H, CO_2H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 28.84 (q; CH_3), 34.74 (s; $\text{C}(\text{CH}_3)_2$), 53.95 (d; C-4), 55.10 (d; C-1), 69.70 (t; C-7), 136.94 (s; C-2), 141.12 (d; C-5) 143.75 (d; C-6), 173.04 (s; CO_2H), 177.07 (s; C-3).
MS (70 eV, 25°C):	m/e = 192 (M^+ , 25%), 147 (22), 66 (100).
$\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{O}_2$ (192.3)	Ber. C 74.97 H 8.39 Gef. C 74.79 H 8.62

4.5. 3-Phenyl-norbornadien-2-carbonsäure P-26

4.5.1. Phenylpropionsäure-chlorid P-25-C

2.25 g (15.4 mmol) Phenylpropionsäure P-25 und 3.5 ml (48.5 mmol) Thionylchlorid wurden vereinigt und 3 h unter Rückfluß erhitzt (Ölbadtemp. etwa 90°C). Bei der anschließenden Destillation gingen 1.98 g (12.0 mmol, 78%) Phenylpropionsäure-chlorid P-25-C vom Sdp. 109-111°C/10 Torr über²²).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 7.25-7.69 (Signalhaufen; 5H, Aromaten-H).

Dieses Ergebnis konnte nicht reproduziert werden.

4.5.2. 3-Phenyl-norbornadien-2-carbonsäure P-26

1.50 g (10.3 mmol) Phenylpropionsäure P-25 und 25.0 ml (303 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden auf dem Wasserbad 10 h unter Rückfluß erhitzt, wobei sich die Säure langsam auflöst. Der Ansatz wurde mehrmals mit 2 N Sodalösung extrahiert, die vereinigten Extrakte wurden nacheinander mit Chloroform gewaschen, mit konz. Salzsäure angesäuert und ausgeethert. Aus der Etherphase wurde der Ether i. Vak. entfernt und der Rückstand aus Methanol/Wasser umkristallisiert. Man erhielt so 800 mg (3.77 mmol, 37%) 3-Phenyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure P-26 vom Schmp. 120-122°C. Die erhal-

tene Verbindung kann bei 120°C/10⁻²Torr sublimiert werden. Der Schmp. liegt dann bei 134-136°C¹⁹.

IR (KBr):	3440, 2990, 1669, 1646, 1294, 1255 cm ⁻¹ .
UV (CH ₂ CN):	λ_{max} (lg ϵ) = 222 (4.02), 290 nm (3.87).
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 2.16 (m; 2H, 7-H), 3.81 (m; 1H, 4-H), 4.03 (m; 1H, 1-H), 6.86 (m; 2H, 5,5-H, 6-H), 7.34 (m; 5H, Aromaten-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 52.85 (d; C-4), 59.06 (d; C-1), 70.45 (t; C-7), 127.70 und 127.88 (2d; C-2', C-3', C-5' und C-6'), 128.73 (d; C-4'), 135.33 (s; C-2), 138.33 (s; C-1'), 140.48 (d; C-5), 143.75 (d; C-6), 169.74 (s; C-3), 170.83 (s; CO ₂ H).
MS (70 eV, 50°C):	m/e = 212 (M ⁺ , 35%), 66 (100).
C ₁₄ H ₁₂ O ₂ (212.2)	Ber. C 79.23 H 5.70 Gef. C 78.80 H 5.82

4.6. Norbornadien-2,3-dicarbonsäure C-26 und Derivate

4.6.1 Norbornadien-2,3-dicarbonsäure C-26

5.00 g (43.8 mmol) Butindisäure C-25 wurden gemeinsam mit 20 ml Diethylether in einem 100 ml Weithalsenlenmeyerkolben vorgelegt. Dazu gab man 3.60 g (54.5 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien und schüttelte solange, bis sich alles gelöst hatte. über Nacht kristallisieren 5.75 g (31.9 mmol, 73%) Bicyclo-[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure C-25 aus. Diese Kristalle konnten aus Essigester/Petrolether umkristallisiert werden und schmolzen bei 171-172°C¹⁹.

IR (KBr):	3430, 2952, 2596, 1698, 1633, 1587, 1251 cm ⁻¹ .
UV (CH ₂ CN):	λ_{max} (lg ϵ) = 254 nm (3.73).
¹ H-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 2.05 (m; 2H, 7-H), 3.88 (m; 1-H, 4-H), 6.89 (m; 2H, 5-H, 6-H), 9.33 (br.s; 2H, CO ₂ H).
¹³ C-NMR (DMSO-d ₆):	δ = 53.10 (d; C-1, C-4), 72.24 (t; C-7), 142.24 (d; C-5, C- 6), 153.29 (s; C-2, C-3), 165.98 (s; CO ₂ H).
MS (20 eV, 100°C):	m/e = 180 (M ⁺ , 84%), 162 (53), 135 (47), 91 (53), 66 (100).
C ₉ H ₈ O ₄	Ber. C 60.00 H 4.48 Gef. C 60.30 H 4.43

4.6.2. Norbornadien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester C-26-B

20.0 ml (243 mmol) frisch destilliertes Cyclopentadien wurden gemeinsam mit 20 ml Diethylether vorgelegt und dazu unter Eiskühlung 34.3 g (241 mmol) Butindisäure-dimethylester C-25-B getropft. Nach Rühren über Nacht wurde der gesamte Ansatz destilliert. Bei 103-109°C/0.05 Torr gingen 39.8 g (191 mmol, 79%) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester C-26-B über¹⁰⁾.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.18 (m; 2H, 7-H), 3.70 (s; 6H, OCH₃), 3.97 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.90 (m; 2H, 5-H, 6-H).

4.6.3. Norbornadien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid 154

Zu einer Lösung von 2.06 g (9.99 mmol) Dicyclohexylcarbodiimid in 30 ml wasserfreiem Aceton wurde langsam eine Lösung von 1.80 g (9.99 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure C-26 in 100 ml wasserfreiem Aceton zugetropft. Dabei begann langsam Dicyclohexylharnstoff auszufallen. Nachdem der Ansatz über Nacht gerührt worden war, wurde vom Harnstoff abfiltriert und das Aceton 1. Vak. entfernt. Das Rohprodukt wurde an einer 20-cm-Kieselgelsäule (Ø = 2 cm) mit Benzol als Elutionsmittel chromatographiert. Die erste Fraktion wurde 1. Vak. eingengt und im Hochvakuum kurz getrocknet. Man erhielt so 760 mg (4.69 mmol, 47%) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid 154 vom Schmp. 86-89°C¹⁰⁾.

Die Darstellung nach *Edman* und *Simmons*¹¹⁾ kann wegen der stark kopfweherzeugenden Wirkung von Ethoxyacetylen nicht empfohlen werden.

IR (KBr): 1835, 1775, 1760 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 1.69 (m; 2H, 7-H), 3.04 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.03 (m; 2H, 5-H, 6-H).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.64 (m; 2H, 7-H), 3.98 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.93 (m; 2H, 5-H, 6-H)

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 47.95 (d; C-1, C-4), 78.18 (t; C-7), 142.81 (d; C-5, C-6), 159.44 (s; C-2, C-3), 170.80 (s; CO).

MS (70 eV, 135°C): m/e = 162 (M⁺, 52%), 90 (100), 89 (60).

C₉H₆O₃ (162.1) Ber C 66.67 H 3.73

Gef. C 66.43 H 4.04

5. Bestrahlung der erhaltenen Norbornadien-carbonsäuren; Synthese weiterer Säurederivate

5.1. Quadricyclan-1-carbonsäure H-27 und Derivate

5.1.1. Quadricyclan-1-carbonsäure H-27

5.14 g (37.8 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure H-26 nahm man in 150 ml Ether auf und filtrierte die Lösung von polymerem Material ab. Die so erhaltene Lösung wurde über Nacht bestrahlt. Nach dem Einengen der Lösung i. Vak. wurde der Rückstand einer Festkörperdestillation unterzogen. Bei 95°C/10⁻³Torr gingen 2.35 g (17.3 mmol, 46%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure H-27 vom Schmp. 62-63°C über.

IR (KBr): 3420, 3076, 2938, 1675, 1448 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.63 (m; 2H, 4-H, 6-H), 1.99 (m; 1H, 5-H), 2.14 (m; 2H, 3-H), 2.34 (m; 1H, 2-H), 2.54 (m; 1H, 7-H), 10.47 (br.s; 1H, CO₂H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.63 (d; C-6), 15.24 (d; C-5), 23.02 (d; C-4), 27.99 (s; C-1), 31.83 (t; C-3), 32.59 (d; C-7), 36.62 (d; C-2), 179.86 (s; CO₂).

MS (70 eV, 100°C): m/e = 136 (M⁺, 38%), 91 (100), 66 (46).

C₈H₁₀O₂ (136.1) Ber. C 70.58 H 5.92

Gef. C 70.02 H 6.19

5.1.2 Quadricyclan-1-carbonsäure-methylester H-27-B

a) 2.25 g (16.5 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure H-27 wurden in einem Gemisch von 10 ml Wasser und 10 ml Methanol aufgenommen und solange mit etherischer Diazomethan-Lösung (hergestellt aus Diazald[®]) versetzt, bis die gelbe Farbe des Diazomethans nicht mehr verschwand. Nach Zugabe von einem Tropfen Essigsäure wurde der Ansatz i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde mit Ether extrahiert. Die organische Phase wurde mit Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. wurde bei 10⁻³ Torr destilliert. Bei ca. 25°C gingen 1.68 g (11.2 mmol,

68%) des süßlich, nach Bananen riechenden Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylesters **H-27-B** als farblose Flüssigkeit über.

b) 6.80 g (45.3 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester **H-26-B** wurden in 100 ml Diethylether gelöst und über Nacht bestrahlt. Danach wurde der Ether im Vakuum entfernt und der Rückstand destilliert. Bei 47-48°C/10⁻²Torr gingen 6.05 g (40.3 mmol, 89%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester **H-27-B** über.

IR (Film): 3083, 2951, 2863, 1717 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.58 (m; 2H, 4-H, 6-H), 1.95 (m; 1H, 5-H), 2.10 (m; 2H, 7-H), 2.23 (m; 1H, 2-H), 2.41 (m; 1H, 7-H), 3.60 (s; 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.63 (d; C-4), 15.54 (d; C-5), 23.14 (d; C-2), 27.90 (s; C-1), 30.44 (d; C-6), 31.77 (t; C-3), 35.29 (d; C-7), 51.22 (q; OCH₃), 173.22 (s; CO).

MS (70 eV, 90°C): m/e = 150 (M⁺, 22%), 119 (27%), 91 (100%), 66 (35%), 65 (32%).

C₉H₁₂O₂ (150.2) Ber. C 71.98 H 6.71

Gef. C 71.72 H 6.90

Die Behandlung mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** ergab Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylesters **H-26-B** (Daten siehe unter 4.1.)

5.1.3. Quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid H-27-A

Zu 106 mmol Lithiumaziridid in 60 ml THF wurden bei 0°C 6.05 g (40.3 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester **H-27-B** in 80 ml THF getropft. Nach 1.5 h wurde der Ansatz wässrig aufgearbeitet, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Bei ca. 65°C/10⁻³Torr gingen 2.70 g (16.7 mmol, 41%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **H-27-A** über, während sich der Rückstand bei einer Ölbadtemp. von 90°C spontan zersetzte.

IR (Film):	3075, 2999, 2935, 2860, 1668, 1402, 1361, 1322, 1198 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.67 (m; 2H, 4-H, 6-H), 2.04 (m; 1H, 5-H), 2.18 (Signalhaufen; 6H, 3-H, N(CH ₂) ₂), 2.45 (m; 2H, 2-H, 7-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 13.87 und 15.81 (2d; C-1 und C-4), 23.26 (d; C-2 oder C-4), 24.87 (t; N(CH ₂) ₂), 31.77 (t; C-3), 32.11 (s; C-1), 32.81 (d; C-7), 36.35 (d; C-2 oder C-4), 185.67 (s; CO).
MS (70 eV, 100°C):	m/e = 161 (M ⁺ ; 14%), 133 (37), 119 (100), 91 (46), 65 (21).
C ₁₀ H ₁₁ NO	Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69
	Gef. C 73.37 H 7.07 N 8.43

450 mg (2.79 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **H-27-A** wurden in 5 ml Chloroform gelöst und mit einer Spatelspitze Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** versetzt. Nach Rühren über Nacht gingen bei etwa 70°C/10⁻³ 200 mg (1.24 mmol; 44%) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-aziridid **H-26-A** über.

IR (Film):	2998, 2938, 1664, 1350 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 2.10 (m; 2H, 7-H), 2.25 (s; 4H, NCH ₂ CH ₂), 3.69 (m; 1H, 4-H), 3.93 (m; 1H, 1-H), 6.77 (m; 1H, 5-H), 6.85 (m; 1H, 6-H), 7.63 (d, J=3 Hz; 1H, 7-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 25.17 (t; NCH ₂ CH ₂), 49.98 und 51.58 (2d; C-1 und C-4), 73.94 (t; C-7), 141.96 und 143.54 (2d; C-5 und C-6), 152.69 (s; C-2), 154.75 (d; C-3), 176.55 (s; CO).
C ₁₀ H ₁₁ NO (161.2)	Ber. C 74.51 H 6.88 N 8.69
	Gef. C 71.67 H 6.85 N 7.87

5.2. 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure **M-27** und Derivate

5.2.1. 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure **M-27**

10.1 g (67.2 mmol) 3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure **M-26** wurden in 120 ml Diethylether gelöst und über Nacht bestrahlt (NMR-Kontrolle). Nachdem der Ether i. Vak entfernt wurde, wurde der Rückstand bei 110°C/10⁻³Torr sublimiert. Man erhielt so 8.64 g (57.5 mmol, 86%) 5-Methyl-tetra-

cyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure **M-27** vom Schmp. 108-110°C. Immer wenn das so gewonnene Material noch Edukt enthielt, so konnte es durch Umkristallisieren aus wenig Diethylether rein mit einem Schmp. von 115-117°C erhalten werden.

IR (KBr):	3420, 3060, 2965, 2935, 2860, 1660, 1445, 1315 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.25 (m; 1H, 4-H), 1.40 (s; 3H, CH ₃), 1.54 (m; 1H, 6-H), 2.06 (m; 2H, 3-H), 2.31 (m; 1H, 2-H), 2.49 (m; 1H, 7-H), 11.49 (br.s; CO ₂ H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 13.58 (q; CH ₃), 18.78 (d; C-4), 24.50 (s; C-5), 29.23 (d; C-6), 29.87 (s; C-1), 31.29 (t; C-3), 31.99 (d; C-7), 38.65 (d; C-2), 180.7 (s; CO ₂).
MS (70 eV, 25°C):	m/e = 150 (M ⁺ , 92%), 135 (20), 132 (28), 124 (119, 105 (98), 91 (45), 79 (18), 66 (100).
C ₉ H ₁₀ O ₂ (150.2)	Ber. C 71.98 H 6.71 Gef. C 71.91 H 6.53

5.2.2. 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-methylester **M-27-B**

632 mg (4.21 mmol) 5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure **M-27** wurden in einem Gemisch aus 18 ml Methanol und 2 ml Wasser gelöst und solange mit einer etherischen Lösung von Diazomethan (hergestellt aus Diazald®¹¹⁰) versetzt, bis die gelbe Farbe nicht mehr verschwand. Nach Zusatz von einem Tropfen Essigsäure wurde das Methanol i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde mit 10 ml Wasser versetzt und dann ausgeethert. Der Etherextrakt wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Der Rückstand erbrachte bei 35-40°C/10⁻³Torr 350 mg (2.13 mmol, 51%) 5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester **M-27-B**.

IR (Film):	3060, 2955, 2855, 1715, 1435, 1387, 1300, 1218, 1198, 1115, 1100 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.25 (m; 1H, 4-H), 1.41 (s; 3H, CH ₃), 1.50 (m; 1H, 6-H), 2.03 (m; 2H, 3-H), 2.30 (m; 1H, 2-H), 2.40 (m; 1H, 7-H), 3.59 (s; 3H, OCH ₃).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.57 (q; CH_3), 18.78 (d; C-4), 24.63 (s; C-5), 29.41 (d; C-6), 29.77 (s; C-1), 29.77 (d; C-7), 31.20 (t; C-3), 37.35 (d; C-2), 50.89 (q; OCH_3), 173.37 (s; CO).

MS (20 eV, 25°C): m/e = 164 (M^+ , 80%), 149 (20), 133 (30), 105 (100), 99 (20), 66 (58).

$\text{C}_{10}\text{H}_{12}\text{O}_2$ (164.2) Ber. C 73.15 H 7.36
Gef. C 72.41 H 7.35

5.2.3. 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-diethylamid M-27-DEA

2.19 g (10.7 mmol) N,N-Diethyl-3-methyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-amid M-26-DEA wurden in 120 ml Ether gelöst und 5 h bestrahlt (NMR-Kontrolle). Nachdem der Ether 1. Vak. entfernt worden war, wurde der Rückstand destilliert. Bei 60-70°C/10⁻³Torr gingen 1.98 g (9.64 mmol, 90%) N,N-Diethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure-amid M-27-DEA über.

IR (Film): 3050, 3040, 2972, 2932, 2860, 1636, 1432 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.08 (t, J=14 Hz; 6H, CH_2CH_3), 1.25 (s; 3H, CH_3), 1.33 (m; 1H, 4-H), 1.45 (m; 1H, 6-H), 1.73 (m; 2H, 3-H), 2.04 (m; 1H, 2-H), 2.15 (m; 1H, 7-H), 3.25 (m; 4H CH_2CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.96 (q; CH_3), 13.60 (q; CH_2CH_3), 18.51 (d; C-4), 19.93 (d; C-6), 27.32 (s; C-5), 29.90 (d; C-7), 31.44 (t; C-3), 31.86 (s; C-1), 32.44 (d; C-2), 40.16 (t; CH_2CH_3), 169.10 (s; CO).

MS (70 eV, 130°C): m/e = 205 (M^+ , 53%), 133 (100), 67 (71).

$\text{C}_{15}\text{H}_{19}\text{NO}$ (205.3) Ber. C 76.06 H 9.33 N 6.82
Gef. C 72.71 H 9.08 N 6.85

5.2.4. 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-ethylamid M-27-EA

1.00 g (5.64 mmol) N-Ethyl-3-Methyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-amid M-27-EA wurde in 100 ml Diethylether gelöst und über Nacht bestrahlt. Nach Entfernung des Ethers 1. Vak blieb als rasch erstarrender Festkörper 1.00 g (5.64 mmol, 100%) N-Ethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure-amid M-27-EA zurück. Das Produkt ließ sich bei 90°C/10⁻³Torr sublimieren und schmolz bei 75-77°C.

IR (KBr):	3309, 3066, 2969, 2929, 2872, 1619, 1536 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.13 (t, 3J = 7 Hz; CH_2CH_3), 1.25 (m; 1-H, 4-H), 1.93 (s; 3H, CH_3), 1.50 (m; 1H, 6-H), 2.03 (m; 2H, 3-H), 2.10 (m; 1H, 2-H), 2.23 (m; 1H, 7-H), 3.21 und 3.33 (2q, 3J = 7 Hz; <i>syn</i> - und <i>anti</i> - CH_2CH_3), 5.25 (br.s; 1H, NH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 14.15 (q; CH_3), 15.08 (q; CH_2CH_3), 18.90 (d; C-4), 24.50 (s; C-5), 26.44 (d; C-6), 30.26 (d; C-2), 31.11 (t; C-3), 31.62 (s; C-1), 34.20 (t; CH_2CH_3), 35.74 (d; C-7), 171.95 (s; CO).
MS (70 eV, 25°C):	m/e = 177 (M^+ , 20%), 91 (25), 89 (38), 66 (100).

5.2.5. 5-Methyl-quadracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **M-27-A**

2.83 g (16.2 mmol) 3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-carbonsäure-aziridid **M-26-A** wurden in 120 ml Ether gelöst und 18 h bestrahlt (NMR-Kontrolle). Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. gingen bei 65-66°C/10⁻³Torr 1.93 g (11.0 mmol, 68%) 5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **M-27-A** über. Das Produkt enthielt je nach Sauberkeit des eingesetzten Edukts als Verunreinigungen 2-(3'-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2'-yl)-oxazolin **58** bzw. 2-(5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl)-oxazolin **59**.

IR (Film):	3063, 2999, 2928, 2860, 1668, 1389, 1319 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.29 (m; 1H, 4-H); 1.46 (s; 3H, CH_3), 1.53 (m; 1H, 6-H), 2.08 (m; 2H, 3-H), 2.09 (s; 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 2.36 (m; 1H, 2-H), 2.54 (m; 1H, 7-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 13.84 (q; CH_3), 18.99 (d; C-6), 25.35 (s; C-1), 25.35 (t; $\text{N}(\text{CH}_2)_2$), 29.62 (d; C-4); 31.26 (t; C-3), 31.83 (d; C-7), 34.08 (s; C-5), 38.80 (d; C-2), 185.79 (s; CO).
MS (70 eV, 125°C):	m/e = 175 (M^+ , 36%), 133 (100), 67 (64).
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$ (175.2)	Ber. C 75.40 H 7.48 N 7.99
	Gef. C 74.46 H 7.43 N 7.91

Daten der Oxazoline (soweit erhältlich):

a) 2-(3'-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2'-yl)-oxazolin 58:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.98$ (m; 4H, 4-H, 5-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 16.93$ (q), 52.30 (d), 54.16 (t), 57.67 (d), 66.91 (t), 70.63 (t), 140.84 (d), 143.48 (t), 161.89 (s), ca. 163 (s), ca. 167 (s).

b) 2-(5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]hept-1-yl)-oxazolin 59:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.20$ bis 2.63 (Signalhaufen, weitgehend identisch mit den Quadricyclangerüstsignalen vom Aziridid; 9H), 3.30 bis 4.30 (Signalhaufen; 4H, Oxazolin-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 13.66$ (q), 18.84 (d), 26.02 (d), 29.29 (d), 31.29 (t), 34.74 (d), 54.82 (t), 66.27 (t), 166.98 (s).

5.3. 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27 und Derivate

5.3.1. 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27

2.50 g (12.0 mmol) 3-Trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure S-26 wurden in 120 ml Aceton gelöst und über Nacht bestrahlt (NMR-Kontrolle). Das Aceton wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 105°C/10⁻³Torr sublimiert. Man erhielt so 2.23 g (10.7 mmol, 89%) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure S-27 vom Schmp. 130-132°C.

IR (KBr): 3430, 3064, 2954, 2899, 1668, 1450, 1321, 1245, 844 cm^{-1} .

UV (CH_3CN): λ_{max} (lg ϵ) = 238 nm (3.49).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 0.03$ (s; 9H, Si(CH_3)₃), 1.55 (m; 2H, 4-H, 6-H), 2.14 (m; 2H, 3-H), 2.26 (m; 1H, 2-H), 2.54 (m; 1H, 7-H), 11.59 (br.s, CO₂H); Die Zuordnung wurde mit dem Verschiebungsreagenz Eu(FOD)₃-d₂₇ abgesichert.

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -1.78$ (q; Si(CH_3)₃), 14.45 (s; C-5), 17.23 (d; C-4), 28.23 (s; C-1), 28.38 (d; C-6), 31.89 (d; C-7), 32.05 (t; C-3), 36.41 (d; C-2), 180.07 (s; CO₂).

MS (20 eV, 30°C): 208 (M⁺, 8%), 83 (22), 75 (28), 73 (19), 66 (100).
 C₁₁H₁₆O₂Si (206.3) Ber. C 63.42 H 7.74
 Gef. C 63.37 H 7.91

5.3.2. 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester S-27-E

2.35 g (11.3 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure S-27 wurden in 20 ml Methanol und 10 ml Wasser aufgenommen und mit etherischer Diazomethanolösung (hergestellt aus Diazald[®]) solange versetzt, bis die gelbe Diazomethanfarbe nicht mehr verschwand. Nach Zugabe von einem Tropfen Essigsäure wurde der Ansatz i. Vak. eingeeengt und der Rückstand ausgeethert. Die etherische Phase wurde mit Sodalösung gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernen des Ethers i. Vak. wurde der Rückstand bei 10⁻³ Torr destilliert. Bei 74-76°C gingen 1.05 g (4.72 mmol, 42%) des niedrig riechenden 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylesters S-27-E über. Das Produkt war zu etwa 12% mit 3-Trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester S-26-E verunreinigt.

IR (Film): 3062, 2951, 1716, 1439, 1304, 1247, 1167, 1120, 1107, 841 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.08 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.81 (m; 2H, 4-H, 6-H), 2.17 (m; 2H, 3-H), 2.23 (m; 1H, 2-H), 2.47 (m; 1H, 7-H), 3.67 (s; 3H, OCH₃).
¹³C-NMR (CDCl₃), δ = -1.87 (q; Si(CH₃)₃), 14.42 (s; C-5), 17.18 (d; C-4), 27.96 (s; C-1), 28.39 (d; C-2), 29.69 (d; C-6), 31.90 (t; C-3), 34.96 (d; C-7), 50.68 (q; OCH₃), 173.44 (s; CO).
 MS (70 eV, 125°C): m/e = 222 (M⁺, 9%), 207 (21), 157 (30), 89 (45), 73 (28), 66 (100).
 C₁₂H₁₈O₂Si (222.4) Ber. C 64.82 H 8.16
 Gef. C 65.20 H 7.99

Wurde die Lösung des ¹H-NMR mit etwas Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) 46 behandelt, so isomerisierte das Material quantitativ zu 3-Trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-methylester S-26-E:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.22 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 2.02 (m; 2H, 7-H), 3.77 (s; 3H, OCH₃), 3.97 (m; 2H, 1-H, 4-H), 6.65 (m; 1H, 5-H), 6.87 (m; 2H, 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.27 (q; Si(CH₃)₃), 50.83 (q; CO₂CH₃), 53.04 (d; C-4), 56.83 (d; C-1), 72.40 (t; C-7), 141.46 (d; C-5), 142.91 (d; C-6), die fehlenden Singulets für C-2, C-3 und für CO sind im Spektrum der nicht mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** behandelten Lösung von **S-27-B** nicht mehr zu erkennen.

5.3.3. 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **S-27-A**

3.12 g (14.0 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-methylester **S-27-B** in 50 ml THF wurden unter Eiskühlung zu einer Lösung von 80.0 mmol Lithiumaziridid in 50 ml THF getropft. Nach einstdg. Rühren bei Raumtemp. wurden zur Reaktionsmischung 50 ml Wasser zugesetzt und die organischen Produkte ausgeethert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Die Destillation des Rückstands erbrachte bei 88-95°C/10⁻³Torr 2.78 g (11.9 mmol, 85%) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **S-27-A**.

IR (Film): 3059, 2998, 2952, 2898, 2860, 1670 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.11 (s; 9H, Si(CH₃)₃); 1.64 (m; 2H, 4-H, 6-H); 2.13 (m; 2H, N(CH₂)₂); 2.18 (m; 2H, 3H); 2.45 (m; 2H, 2-H, 7-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.72 (q; Si(CH₃)₃); 15.36 (s; C-5); 17.18 (d; C-4); 24.63 (t; N(CH₂)₂); 28.27 (d; C-6); 31.66 (d; C-7); 32.23 (t; C-3); 32.75 (s; C-1); 36.11 (d; C-2); 186.34 (s; CO).

MS (70 eV, 25°C): m/e = 233 (M⁺, 10%), 125 (80), 97 (57), 73 (100), 66 (60).

C₁₃H₁₉NOSi (233.4) Ber. C 66.90 H 8.21 N 6.00

Gef. C 67.51 H 8.15 N 5.95

5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **S-27-A** war mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** in Chloroform nicht zu 3-Trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-aziridid **S-26-A** zu isomerisieren. Gab man den Rhodiumkomplex **46** ins ¹H-NMR-Rohr, so entstand

eine orangefarbene Lösung, die als gesicherte neue Signale nur die von Norbornadien 36 enthielt, das meiste Quadricyclan-Material blieb unverändert erhalten.

5.4. 5-tert-Butyl-quadricyclan-1-carbonsäure Bu-27

250 mg (1.30 mmol) 3-tert-Butyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure Bu-27 wurden in 80 ml Ether gelöst und 6 h bestrahlt (NMR-Kontrolle). Der Ether wurde 1. Vak. entfernt und der Rückstand bei 10^{-3} Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 250 mg (1.30 mmol, 100%) 5-tert-Butyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure Bu-27 vom Schmp. 118-120°C.

IR (KBr): 3427, 3071, 2957, 2867, 1670, 1426, 1361, 1317, 1159, 858 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (s; 9H, C(CH₃)₃), 1.55 (m; 2H, 4-H, 6-H), 2.03 (m; 2H, 3-H), 2.31 (m; 1H, 2-H), 2.55 (m; 1H, 7-H), 9.28 (br.s; CO₂H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.33 (d; C-4), 26.11 (d; C-6), 27.78 (q; CH₃), 29.14 (s; C-5), 29.50 (s; C-1), 31.38 (d; C-7), 31.47 (t; C-3), 40.89 (s; C(CH₃)₃), 41.13 (d; C-2), 178.92 (s; CO₂H).

MS (70 eV, 35°C): m/e = 192 (M⁺, 27%), 66 (100).

C₁₂H₁₆O₂ (192.3) Ber. C 74.97 H 8.39

Gef. C 72.13 H 8.42

5.5. 5-Phenyl-quadricyclan-1-carbonsäure P-27

230 mg (1.08 mmol) 3-Phenyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2-carbonsäure P-27 wurden in 80 ml Ether gelöst und 6 h bestrahlt (NMR-Kontrolle). Der Ether wurde 1. Vak. entfernt und der Rückstand bei 10^{-3} Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 230 mg (1.08 mmol, 100%) 5-Phenyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure P-27 vom Schmp. 117-119°C.

IR (KBr): 2932, 1675, 1653, 1446, 1302, 1244, 759, 700 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.12 bis 2.75 (Signalhaufen; 6H; Quadricyclan-H), 7.20 (br.s; 5H, Aromaten-H), 11.25 (br.s; 1H, CO₂H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 21.14 (d; C-4), 31.17 (d; C-6), 31.29 (s; C-5), 31.62 (t; C-3), 32.08 (s; C-1), 32.99 (d; C-7), 38.62 (d; C-2),

126.09 (d; C-4'), 127.70 und 128.40 (2d; C-2', C-3', C-5' und C-6'), 136.60 (s; C-1'), 178.28 (s; CO₂H).

MS (20 eV, 70°C): m/e = 212 (M⁺, 57%), 167 (53), 66 (100).

C₁₄H₁₂O₂ (212.2) Ber. C 79.23 H 5.70

Gef. C 73.45 H 6.09

5.6. Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure C-27 und Derivate

5.6.1. Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure C-27

1.50 g (8.32 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure C-26 wurden in 100 ml Ether gelöst und über Nacht bestrahlt. Zu dieser Zeit waren 1.19 g (6.60 mmol, 79%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-1,5-dicarbonsäure C-27²⁴ auskristallisiert²⁴. Die Kristalle wurden abgesaugt und getrocknet.

IR (KBr): 3435, 3084, 2954, 2499, 1682, 1627, 1459, 1312, 1206 cm⁻¹.

¹H-NMR (CD₃OD): δ = 2.28 (m; 2H, 3-H), 2.50 (m; 2H, 2-H, 4-H), 2.75 (d, J = 4.4 Hz; 2H, 2-H, 4-H), 2.75 (d, J = 4.4 Hz; 2H, 6-H, 7-H).

¹³C-NMR (CD₃OD): δ = 29.56 (s; C-1, C-5), 31.56 (t; C-3), 31.68 (d; C-6, C-7), 37.92 (d; C-2, C-4), 177.19 (s; CO₂H).

MS (70 eV, 120°C): m/e = 180 (M⁺, 44%), 66 (100).

C₉H₈O₄ (180.2) Ber. C 60.00 H 4.48

Gef. C 60.28 H 4.68

5.6.2. Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester C-27-E

39.8 g (191 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-dimethylester C-26-E wurden 1.5 l Ether gelöst und 48 h bestrahlt (NMR-Kontrolle). Nach dem Entfernen des Ethers i. Vak. erhielt man 39.8 g (191 mmol, 100%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester C-27-E²³.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.17 bis 2.60 (Signalhaufen, 6H), 3.60 (s; 6H, CH₃).

5.6.3. Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149

730 mg (4.50 mmol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure-anhydrid 154 wurden in 75 ml Benzol gelöst und über Nacht bestrahlt. Die so erhaltene Lösung wurde filtriert, i. Vak. auf etwa 20 ml eingeeengt und dann mit 85 ml niedrigsiedendem Petrolether versetzt und 4 h bei Raumtemp. stehengelassen. Der ausgefallene, feinkristalline Feststoff wurde abgesaugt und an der Luft getrocknet. Man erhielt so 480 mg (2.96 mmol, 66%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149 als weißen Feststoff, der in einem Fall sehr stark elektrostatisch aufgeladen war. Bei schnellem Aufheizen zersetzte sich das Material bei 115°C.

IR (KBr):	3080, 2947, 1830, 1815, 1788, 1762, 1399, 1366, 1287, 1276, 1204, 1088, 982, 870, 852, 828, 722, 496 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 1.29 (m; 2H, 3-H), 1.66 (m; 2H, 6-H, 7-H), 1.86 (m; 2H, 2-H, 4-H).
¹³ C-NMR (C ₆ D ₆):	δ = 28.02 (s; C-1, C-5), 30.29 (d; C-6, C-7), 33.35 (d; 2H, 2-H, 4-H), 34.83 (t; C-3), 169.53 (s; CO).
MS (70 eV, 40°C):	m/e = 162 (M ⁺ , 69%), 90 (100), 89 (62), 66 (31).
C ₉ H ₆ O ₃ (162.1)	Ber. C 66.67 H 3.73
	Gef. C 66.72 H 3.83

Beim Versuch der Sublimation von Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149 ging bei etwa 50-60°C und 10⁻³Torr wenig unzersetztes Anhydrid 149 über. Der Rückstand war in organischen Lösungsmitteln unlöslich und hatte folgende Daten:

IR (KBr):	3429, 2955, 1724, 1236 cm ⁻¹ .
Elementaranalyse:	C 55.75 H 4.94.

6. Untersuchungen zur Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäuren: Herstellung von Quadricyclylcarbinolen

6.1. Reduktion von Derivaten der Quadricyclan-1-carbonsäure

6.1.1. Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäure H-27

1.00 g (26.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurde bei -78°C in 30 ml Diethylether vorgelegt und dazu 1.00 g (7.35 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure H-6 in ebenfalls 30 ml Ether getropft. Nachdem der Ansatz eine h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde bei -78°C nacheinander 1.0 ml Wasser, 1.0 ml 2 N NaOH und 3.0 ml Wasser zugetropft. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurde der Feststoff abfiltriert und das Filtrat über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem die organische Phase i. Vak. eingengt worden war, wurde der Rückstand bei 10 Torr destilliert. Zwischen 10 und ca. 40°C gingen 210 mg (≈ 1.7 mmol, $\approx 23\%$) eines ca.2:1-Gemisches von 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan H-6 und 3-Hydroxymethyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan H-48 über.

Daten des Quadricyclylcarbinols H-6 siehe bei 6.1.3.!

Daten des Nortricyclans H-48:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 3.45$ (m; 2H, CH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 9.63$, 11.15 und 12.24 (3d; C-1, C-2 und C-6); 28.97 (t; C-5 oder C-7); 30.84 (d; C-4); 34.17 (t; C-5 oder C-7); 47.89 (d; C-3); 63.03 (t; CH_2OH).

6.1.2. Reduktion von Quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid H-27-A

Zu 300 mg (2.63 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Diethylether wurden unter Eiskühlung 270 mg (1.67 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid H-27-A in ebenfalls 10 ml Ether zugetropft. Der Ansatz wurde 90 min bei Raumtemp. gerührt und dann mit 0.5 ml Wasser versetzt. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurde die Mischung von den festen Produkten abfil-

triert, über Magnesiumsulfat getrocknet und bei 10 Torr destilliert. Bei ca. 25°C gingen 135 mg (≈ 1.10 mmol, 66%) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan H-6 über, welches mit größeren Anteilen stickstoffhaltiger Substanzen verunreinigt war.

Daten siehe unter 6.1.3.1. Ferner:

MS (70 eV):	m/e = 146 (12%), 122 (M ⁺ , 32), 91 (100), 66 (80).
C ₈ H ₁₀ O (122.2)	Ber. N 0.00
	Gef. N 2.21-4.08

6.1.3. Alternative Darstellung von Quadricyclan-carbinol H-6

6.1.3.1. Quadricyclan 4

300 g (3.26 mol) Bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien 39 und 13.5 g (112 mmol) Acetophenon wurden in 1.5 l Diethylether gelöst und unter Stickstoffatmosphäre 15 Tage bestrahlt. Dabei entfernte man etwa alle 2 Tage den Polymerfilm, der sich auf dem Kühlmantel gebildet hatte. Nach dem Ende der Bestrahlung (NMR-Kontrolle) wurde der Ether mittels einer Lösungsmittelbrücke entfernt und der Rückstand über eine 50-cm-Vigreux-kolonne destilliert. Man erhielt 155 g (1.68 mol; 52%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 4¹¹¹¹ vom Sdp. 106-109°C. über eine Reinigungsmöglichkeit siehe in der Dissertation von Baumgärtel¹¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.41-1.51 (Signalhaufen; 6H), 2.00 (m; 2H, 3-H).

6.1.3.2. Metallierung von Quadricyclan 4 und Aufarbeitung mit Paraformaldehyd - Darstellung von Quadricyclylcarbinol H-6

25.0 g (271 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 4 und 20.0g (172 mmol) N,N,N',N'-Tetramethyl-1,2-diamino-ethan (TMEDA) wurden vereinnigt und dazu bei Raumtemp. 181 mmol n-BuLi in 113 ml Hexan binnen einer Stunde zugetropft. Dabei fiel das Anion des Quadricyclans aus. Nach 40stdg. Rühren wurde das Hexan i. Vak. weitgehend entfernt und der graugrüne Rückstand in 100 ml Ether aufgenommen. Dazu wurden unter Eiskühlung rasch 5.10 g (170 mmol) Paraformaldehyd gegeben und das Eisbad entfernt. Nach etwa 60 s setzte eine äußerst

lebhaft Reaktion ein (Vorsicht!). Nach dem Ende der Reaktion wurde die nunmehr braune Reaktionslösung noch eine halbe Stunde gerührt und dann mit 150 ml Wasser hydrolysiert. Die Etherphase wurde abgetrennt, die wässrige Phase mit Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen kurz über Magnesiumsulfat getrocknet. Der Ether wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 10^{-2} Torr destilliert. Bei 63–66°C gingen 11.2 g (91.7 mmol; 54%) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** über.

IR (Film):	3333, 3067, 2930, 2859, 1177, 1014 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.21–1.73 (Signalhaufen; 6H), 2.02 (m; 2H, 3-H), 3.58 und 3.80 (2d, 2J = 11 Hz; CH_2OH).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 13.48 (d, J = 183.7 Hz; C-6 oder C-7), 16.57 (d, J = 183.1 Hz; C-5), 18.36 (d, J = 184.3 Hz; C-6 oder C-7), 24.23 (d, J = 166.0 Hz; C-2 oder C-4), 27.96 (d, J = 162.4 Hz; C-2 oder C-4), 29.59 (s; C-1), 31.89 (t, J = 131.2 Hz; C-3), 62.21 (t, J = 141.3 Hz; CH_2OH).
MS (70 eV; 35°C):	m/e = 122 (M^+ ; 31%), 91 (100), 66 (85).
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (122.2)	Ber. C 78.65 H 8.25
	Gef. C 78.37 H 8.52

500 mg (4.09 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** wurden in 5 ml Chloroform gelöst und mit einer Spatelspitze Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** versetzt. Nach 24stdg. Rühren und Entfernung des Solvens i. Vak. erhielt man 369 mg (3.02 mmol; 74%) 2-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **H-21** vom Sdp. 60°C/ 10^{-2} Torr.

IR (Film):	3355, 2971, 2934, 2866, 1299, 1075, 1026, 1015, 698 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.44 (br.s; 1H, OH), 2.00 (m; 2H, 7-H), 3.43 und 3.55 (2m; je 1H, 1-H und 4-H), 4.28 (m; CH_2OH), 6.40 (m; 1H, 3-H), 6.75 (m; 2H, 5-H und 6-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 50.10 und 51.19 (2d; C-1 und C-4), 62.06 (t; CH_2OH), 73.72 (t; C-7), 136.30 (d; C-3), 142.48 und 143.69 (2d; C-5 und C-6), 157.75 (s; C-2).
MS (70 eV; 50°C):	m/e = 122 (M^+ ; 32%), 91 (100), 66 (93).
$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{O}$ (122.2)	Ber. C 78.65 H 8.25
	Gef. C 76.19 H 8.28

Der Rückstand der Destillation von 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan **H-6** ergab bei etwa 110°C/10⁻⁵mmbar 580 mg (3.81 mmol; 4.5%) 1,5-Bis-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan **A-6**. Das Destillat enthielt etwas 1,7-Bishydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan **76** sowie vermutlich noch geringere Anteile von 1,2(?)-Bishydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan.

Daten von 1,5-Bishydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan **A-6**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.38 bis 2.03 (mehrere Signalhaufen; 6H), 3.10 (br.s; 2H, OH), 3.56 und 3.89 (2d, ²J=12 Hz; 4H, CH₂OH).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 18.08 (d; C-6, C-7), 29.62 (d; C-2, C-4), 31.56 (t; C-3), 31.56 (s; C-1, C-5), 61.21 (t; CH₂OH).

Daten von 1,7-Bishydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]-heptan **76**:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.02 (d; C-5, C-6), 60.94 (t; CH₂OH).
 Ferner: 13.48, 14.08, 16.48, 22.87, 24.20 (d), 24.93 (d), 28.14, 33.35 (t), 34.53 (d), 45.52 (d), 62.67.

Isomerisierung mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** führt zu 2,3-Bishydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,3-dien **A-21** und zu 2,6-Bishydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,3-dien im Verhältnis 87:13.

Daten von 2,3-Bishydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan **H-21**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (m; 2H, 7-H), 2.86 (br.s; 2H, OH), 3.52 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.30 (s; 4H, CH₂OH), 6.80 (m; 2H, 5-H, 6-H).

Daten von 2,6-Bishydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]heptan:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.00 (m; 2H, 7-H), 2.86 (br.s; 2H, OH), 3.52 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.36 (m; 4H, CH₂OH), 6.49 (m; 2H, 3-H, 5-H).

6.2. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure und seinen Derivaten

6.2.1. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure **M-27**

Zu 1.05 g (27.6 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Ether wurde unter Eiskühlung die Lösung von 1.96 g (13.0 mmol) 5-Methyl-tetracyclo-(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure **M-27** in 30 ml Ether getropft. Nach einer h Rühren bei Raumtemp. wurde die Mischung erneut auf 0°C abgekühlt und vorsichtig tropfenweise mit 3.0 ml Wasser versetzt. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurde der Aluminat-Niederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und 1. Vak. eingeeengt. Bei 30 bis 50°C/10⁻³Torr gingen gemäß GC 630 mg eines 600:129:202-Gemisches von 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo-(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **M-6**, 2-Methyl-3-oxomethyl-tricyclo-(2.2.1.0^{2,6})heptan **M-47** und 3-Hydroxymethyl-2-methyl-tricyclo-(2.2.1.0^{2,6})heptan **M-48** über.

2-Methyl-3-oxomethyl-tricyclo-(2.2.1.0^{2,6})heptan **M-47** ließ sich relativ rein durch Destillation bei 20°C/10⁻³Torr in etwa 5% Ausbeute gewinnen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.00-2.25 (Signalhaufen; 8H), 1.30 (s; 3H, CH₃), 9.65 (d, J=3.0 Hz; 1H, CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.84 (q; CH₃), 17.39 und 19.29 (2d; C-1 und C-6), 20.96 (s; C-2), 31.62 und 34.65 (2t; C-5 und C-7), 34.65 (d; C-4), 60.34 (d; C-3), 205.24 (d; CHO).

GC/MS (70 eV): m/e = 136 (M⁺, 17%), 117 (19), 105 (40), 91 (45), 79 (24), 77 (29), 66 (100), 39 (28).

3-Hydroxymethyl-2-methyl-tricyclo-(2.2.1.0^{2,6})heptan **M-48** konnte durch folgendes Verfahren vom Quadricyclan-Material abgetrennt werden: 1.00 g (ca. 7.5 mmol) undestilliertes Rohprodukt der Lithiumaluminiumhydrid-Reduktion wurde mit einer Spatelspitze Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** versetzt und drei h bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden 2.00 g (12.2 mmol) 4-Nitrophenylazid zugegeben und über Nacht gerührt. Abschließende Destillation erbrachte bei einer Badtemp. bis zu 60°C und 10⁻³Torr 296 mg (ca.2.1 mmol, ca. 28%) eines 2:3-Gemisches von 2-Methyl-3-oxomethyl-tricyclo-(2.2.1.0^{2,6})heptan **M-47** und 3-Hydroxymethyl-2-methyl-tricyclo-(2.2.1.0^{2,6})heptan **M-48**.

Daten des Alkohols **M-48**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.93-2.25 (Signalhaufen; 9H), 1.08 (s; 3H, CH_3), 3.35 (dd, J = 10.6 und J = 8.8 Hz; 1H, CH_2OH), 3.66 (dd, J = 10.6 und J = 6.0 Hz; 1H, CH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.69 (q; CH_3), 17.11 und 19.60 (2d; C-1 und C-6), 19.87 (s; C-2), 30.20 (t; C-5 oder C-7), 33.02 (d; C-4), 33.83 (t; C-5 oder C-7), 51.10 (d; C-3), 62.06 (t; CH_2OH).

GC/MS (70 eV): m/e = 138 (M^+ , 20%), 107 (44), 105 (59), 91 (77), 79 (100).

Daten des 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,6]heptan **M-6** siehe unter 6.2.5.3.1. Ferner:

GC/MS (70 eV) m/e = 136 (M^+ , 17%), 117 (19), 105 (40), 91 (45), 79 (24), 77 (29), 66 (100), 39 (28).

6.2.2. Reduktion von 5-Methyl-quadracyclan-1-carbonsäure-methylester **M-27-C**

2.00 g (12.2 mmol) 5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,6]heptan-1-carbonsäure-methylester **M-27-E** in 15 ml Ether wurden unter Eiskühlung zu 600 mg (15.8 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in ebenfalls 15 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht wurden zu dem Ansatz nacheinander 0.7 ml Wasser, 0.7 mmol 15proz. KOH und 2.0 ml Wasser getropft. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurde vom Feststoff abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingengt. Der Rückstand erbrachte bei 10 $^{-3}$ Torr und einer Badtemp. von 50°C 950 mg (6.98 mmol; 57%) eines Gemischs, in welchen gemäß $^{13}\text{C-NMR}$ 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,6]heptan **M-6** zu etwa drei Viertel die Hauptkomponente war. Grob ein weiteres Viertel war 3-Hydroxymethyl-2-methyl-tricyclo[2.2.1.0 2,6]heptan **M-48**. Etwa 10 % der Gesamtmasse des Produkts machte eine Vielzahl nicht identifizierte Verbindungen aus, darunter war sicher nachweisbar auch 2-Methyl-3-oxomethyl-tricyclo[2.2.1.0 2,6]heptan **M-47**.

Daten der diversen Verbindungen siehe 6.2.1. bzw. 6.2.5.3.

6.2.3. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-ethylamid **M-27-BA**

Zu 500 mg (13.2 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether wurde bei 0°C die Lösung von 450 mg (2.54 mmol) **N**-Ethyl-3-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-amid **M-27-BA** in 20 ml Ether zugetropft. Der Ansatz wurde über Nacht bei Raumtemp. gerührt (kürzere Reaktionszeiten führten nur zu sehr geringen Umsätzen!). Die Mischung wurde mit 1.0 ml Wasser vorsichtig versetzt und nach Beendigung der Gasentwicklung abfiltriert. Nach Entfernung des Ethers i. Vak. wurde der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei ca. 5°C/10⁻³Torr gingen 200 mg (1.23 mmol, 48%) **N**-Ethyl-1-aminomethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **54**, über welches zu etwa 7% mit **N**-Ethyl-3-iminomethyl-2-methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **55** verunreinigt war.

Daten von **N**-Ethyl-1-aminomethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **54**:

IR (Film):	3057, 3037, 2963, 2927, 2857, 1456 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.83 (t, J = 7 Hz; 3H, CH ₂ CH ₃), 0.93-1.63 (Signalhaufen; 5H, 2-H, 4-H, 6-H, 7-H, NH), 1.24 (s; CH ₃), 1.91 (m; 2H, 3-H), 2.58 (q, J = 7 Hz; 2H, CH ₂ CH ₃), 2.58 und 3.04 (2d, je J = 13 Hz; 2H, CH ₂ NHEt).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 12.69 (q; CH ₂ CH ₃), 15.36 (q; CH ₃), 17.69 (d; C-7), 18.57 (d; C-6), 24.81 (s; C-1), 29.29 (d; C-2), 29.87 (s; C-5), 30.50 (d; C-4), 31.38 (t; C-3), 43.89 (t; CH ₂ CH ₃), 47.77 (t; CH ₂ NHEt).

Daten von **N**-Ethyl-3-iminomethyl-2-methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **55** (soweit erhältlich):

IR (Film):	1663 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3.35 (q, J = 7 Hz; CH ₂ CH ₃), 7.43 (d, J = 7 Hz; CH=NHEt).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 13.81 (q), 16.51 (q), 17.39 (d), 18.93 (d), 21.35 (?s), 34.41 (t), 36.26 (d), 53.82 (d), 55.85 (t), 165.56 (d).

6.2.4. Reduktion von 5-Methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure-diethylamid N-27-DEA

Zu 220 mg (5.79 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether wurde bei -78°C die Lösung von N,N-Diethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure-amid N-27-DEA in 10 ml Ether getropft. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die Lösung erneut auf -78°C abgekühlt und nacheinander mit 0.2 ml Wasser, 0.2 ml 2 N NaOH und 0.6 ml Wasser versetzt. Nachdem der Ansatz von dem Oxid-Niederschlag abfiltriert worden war, wurde er i. Vak. eingengt und der Rückstand destilliert. Bei 33-37°C gingen 430 mg (2.25 mmol, 42%) N,N-Diethyl-1-aminomethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan 53 über.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (t, J = 7.0 Hz; 6H, CH₂CH₃), 1.08-1.53 (m; 4H, 2-H, 4-H, 6-H und 7-H), 1.24 (s; 3H, CH₃), 1.80 und 2.10 (2d, je J = 10.0 Hz; je 1H, 3-H), 2.30 (d, J = 13.0 Hz; 1H, CH₂NEt₂), 2.45 (q, J = 7.0 Hz; 4H, CH₂CH₃), 2.98 (d, J = 13.0 Hz; 1H, CH₂NEt₂).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 11.69 (q; CH₂CH₃), 13.12 (q; CH₃), 17.96 und 18.48 (2d; C-6 und C-7), 25.20 (s; C-5), 28.20 (s; C-1), 30.05 (d; C-2 und C-4), 31.35 (t; C-3), 46.74 (t; CH₂CH₃), 51.55 (t; CH₂NEt₂).

MS (70 eV, 25°C): m/e = 191 (M⁺, 58%), 119 (88), 58 (100).

C₁₃H₂₁N (191.3) Ber. C 81.61 H 11.06 N 7.32

Gef. C 80.81 H 10.88 N 7.42

Isomerisierung von 300 mg (1.57 mmol) N,N-Diethyl-1-aminomethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan mit einer Spatelspitze Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) 46 führte nach einer h und anschließender Destillation (Bad bis 60°C, 10⁻³Torr) zu 220 mg (1.15 mmol, 73%) N,N-Diethyl-2-aminomethyl-3-methyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien.

IR (Film): 2969, 2934, 2865 2794, 1305 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.98 (t, J = 7.0 Hz; 6H; CH₂CH₃), 1.69 (s; CH₃), 1.85 (m; 2H, 7-H), 2.39 (q, J = 7.0 Hz; 4H, CH₂CH₃), 2.88 und 3.10 (2d; je J = 14.0 Hz; CH₂NEt₂), 3.19 (m; 1H, 4-H), 3.43 (m; 1H, 1-H), 6.70 (m; 2H, 5-H und 6-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 11.69 (q; CH_2CH_3), 14.33 (q; CH_3), 46.74 (t; CH_2CH_3), 50.55 (t; CH_2NEt_2), 53.07 (d; C-4), 55.64 (d; C-1), 70.94 (t; C-7), 141.21 (d; C-5), 143.18 (d; C-6), 144.15 (s; C-3), 146.75 (s; C-2).

MS (70 eV, 100°C): m/e = 191 (M^+ , 67%), 119 (89), 91 (72), 58 (100).

$\text{C}_{13}\text{H}_{21}\text{N}$ (191.3) Ber. C 81.61 H 11.06

Gef. C 77.38 H 10.58

6.2.5. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid **M-27-A** bzw. des analogen Norbornadiens **M-26-A**

6.2.5.1. Reduktion von 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-aziridid **M-26-A**

Zu 30.0 mg (790 μmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether wurde bei 0°C die Lösung von 550 mg (3.14 mmol) 3-Methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-1-carbonsäure-aziridid **M-26-A** in 7.0 ml Ether getropft. Nach 90 min wurde 1.0 ml Wasser zugesetzt, nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung vom Alanatniederschlag abfiltriert und i. Vak. eingengt. Im ^1H -NMR war 3-Methyl-2-oxomethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **56** zu erkennen. Nach der Destillation erhielt man 100 mg (745 μmol , 24%) hauptsächlich zu 3-Methylen-2-endo-oxomethyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en **57a** bzw. zu 3-Methylen-2-exo-oxomethyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en **57b** isomerisiertes 3-Methyl-2-oxomethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **56** vom Sdp. 85°C/15 Torr.

Vor der Destillation:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 9.81 (s; 1H).

Nach der Destillation:

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 9.03 (d, J = 3.2 Hz; 0.44H), 9.60 (d, J = 2.6 Hz; 0.33H), 9.81 (s; 0.11H).

6.2.5.2. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid **M-27-A** mit wenig Lithiumaluminiumhydrid

Zu 30.0 mg (790 μmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether wurde bei 0°C die Lösung von 550 mg (3.14 mmol) 5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-1-carbonsäure-aziridid **M-27-A** getropft. Nach eineinhalbstgd. Rühren wurde mit 1.0

ml Wasser aufgearbeitet. Im Destillat (Sdp. ca. 25°C/10⁻³Torr) sind nur geringe Spuren von Aldehyden feststellbar.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.62 (d, J = 4 Hz), 9.75 (s).

6.2.5.3. Reduktion von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-aziridid M-27-A mit einem Überschuß an Lithiumaluminiumhydrid

Zur Suspension von 400 mg (10.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 20 ml Ether wurde unter Eiskühlung die Lösung von 1.75 g (10.0 mmol) 5-Methyl-tetracyclo-[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid M-27-A (Rohprodukt oder destillierte Substanz) in 10 ml Ether zugetropft. Wenn nach dem Ende des Zutropfens bereits alles Alanat verbraucht war, wurde noch soviel LiAlH₄ zugegeben, bis die graue Farbe des Lithiumalanats erhalten blieb. Der Ansatz wurde noch 3 h bei Raumtemp. gerührt und dann unter Eiskühlung mit 3.0 ml Wasser versetzt. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurde von dem ausgefallenen Alanatniederschlag abfiltriert und das Filtrat über Magnesiumsulfat kurz getrocknet. Nach dem Entfernen des Ethers i.Vak. wurde der ölige Rückstand mit einer Kurzwegdestillationsapparatur bei 10⁻³ Torr und einer Badtemp. bis 70°C destilliert. Man erhielt so 810 mg (≈5.95 mmol, 59%) eines Gemisches, gemäß GC/MS bestehend aus 83.2 % 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan M-6, 5.4 % 3-Hydroxymethyl-2-methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,5}]heptan M-48, 1.6 % 1-Aziridinylmethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 61, 4.7 % 2-(5'-Methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,5}]hept-1'-yl)-oxazolin 60 und 2.3 % 2-(5'-Methyl-quadricyclan-1'-yl)-oxazolin 59, sowie einigen weiteren nicht identifizierten Minderkomponenten. Destillierte man größere Ansätze (bis zu 10-fach) über eine 20cm-Vigreuxkolonne, so erhielt man in ca. 60-70proz. Ausbeute fast analysenreines 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan M-6 vom Sdp. 38-40°C/10⁻³Torr.

Ausgehend von 250 mmol Tetrolsäure M-25 erhielt man 8.15 bis 9.18 g (59.9-67.4 mmol, 24-27%) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan M-6.

Nicht über Vigreux-kolonne destilliert:

1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6**:

GC/MS (70 eV); m/e = 136 (M⁺, 22%), 117 (22), 105 (47), 91 (51), 79 (26),
77 (32), 66 (100), 39 (24).

3-Hydroxymethyl-2-methyl-tricyclo[2,2.1.0^{2,6}]heptan **M-48**:

GC/MS (70 eV); m/e = 138 (M⁺, 29%), 107 (46), 105 (63), 92 (37), 91 (81),
79 (100), 77 (29).

1-Aziridinylmethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **61**:

GC/MS (70 eV); m/e = 161 (M⁺, 2%), 117 (73), 91 (100), 77 (40), 66 (38),
42 (58), 41 (62), 39 (46), 28 (33), 27 (33).

2-(5'-Methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]hept-1'-yl)-oxazolin **60**:

GC/MS (70 eV); m/e = 179 (M⁺, 5%), 91 (40), 79 (32), 72 (100), 56 (45),
45 (69), 44 (52), 41 (52), 41 (54), 39 (33), 27 (33).

2-(5'-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1'-yl)-oxazolin **61**:

GC/MS (70 eV); m/e = 177 (M⁺, 29%), 149 (34), 148 (100), 105 (26).

C ₁₀ H ₁₂ O (136.2)	Ber. C 79.37 H 8.88 N 0.00
	Gef. C 76.37 H 8.61 N 1.22

über Vigreux destilliert:

IR (Film): 3333, 3058, 3037, 2928, 2859, 1010 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.20 (m; 1H, 4-H), 1.29 (s; CH₃), 1.40 (br.s; 1H, OH),
1.43 (m; 1H, 2-H), 1.43 (dd, J = 3.4 Hz, J = 6.2 Hz; 1H,
6-H), 1.65 (dd, J = 3.4 Hz, J = 6.2 Hz; 1H, 7-H), 1.84 (d,
J = 11.2 Hz; 1H, anti-3-H), 2.06 (d, J = 11.2 Hz; 1H, syn-
3-H), 3.64 und 3.90 (2d, J = 13.2 Hz; 2H, CH₂OH). (Die
Zuordnung wurde mit dem Verschiebungsreagenz Eu(fod)₃-
d₂₇ abgesichert.)

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 12.36 (q, J = 125.7 Hz; CH_3), 17.48 (d, J = 175.2 Hz; C-4), 18.36 (d, J = 182.5 Hz; C-7), 24.66 (s; C-5), 29.62 (d, J = 182.5 Hz; C-6), 30.14 (d, J = 164.2; C-2), 31.32 (t, J = 130.6 Hz; C-3), 31.50 (s; C-1), 60.67 (t, J = 141.0 Hz; CH_2OH).

MS (70 eV, 35°C): m/e = 136 (M^+ , 36%), 105 (44), 91 (44), 66 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 78.95 H 9.00

120 mg (881 μmol) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6** wurden in 3 ml Deuteriochloroform gelöst und mit einer Spatelspitze Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** versetzt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. destillierten bei 38-40°C/10⁻³Torr 100 mg (734 μmmol , 83%) 2-Hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **M-21** über.

IR (KBr): 3333, 3065, 2966, 2934, 2865, 996 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.79 (s; 3H, CH_3), 1.94 (m; 2H, 7-H), 3.25 (m; 1H, 1-H oder 4-H), 3.51 (m; 1H, 1-H oder 4-H), 4.16 (m; 2H, CH_2OH), 6.71 (m; 2H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.33 (q; CH_3), 51.82 (d; C-1 oder C-4), 55.73 (d; C-1 oder C-4), 58.85 (t, C-7), 71.30 (t; CH_2OH), 141.78 (d; C-5 oder C-6), 143.27 (d; C-5 oder C-6), 144.87 (s; C-2 oder C-3), 148.63 (s; C-2 oder C-3).

MS (70 eV, 90°C): m/e = 136 (M^+ , 41%), 105 (50), 91 (56), 66 (100).

$\text{C}_9\text{H}_{12}\text{O}$ (136.2) Ber. C 79.37 H 8.88

Gef. C 76.92 H 8.53

6.3. Reduktion von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure-Derivaten

6.3.1. Reduktion von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27

Zu einer Suspension von 1.00 g (26.3 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Ether wurde bei -78°C die Lösung von 5.00 g (24.0 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure **S-27** in 50 ml Ether getropft. Nachdem der Ansatz 1 h bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden nacheinander 1.0 ml Wasser, 1.0 ml 2N NaOH und 3.0 ml Wasser zugesetzt. Nach dem Ende der

Wasserstoffentwicklung wurde von dem Aluminatniederschlag abfiltriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Bei 38 bis 40°C/10⁻³Torr gingen 150 mg (772 µmol, 3%) 2-Trimethylsilyl-tricyclo(2.2.1.0^{2,6})heptan-3-carbaldehyd **S-47** über. Weitere Destillation erbrachte bei ca. 80°C/10⁻³Torr 819 mg (ca. 4.2 mmol, 18%) eines 7:4-Gemisches (Integration der ¹³C-NMR-Signale der beiden Carbinol-C-Atome) von 1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **S-6** und 3-Hydroxymethyl-2-trimethylsilyl-tricyclo(2.2.1.0^{2,6})heptan **S-48**.

Daten der Verbindungen:

2-Trimethylsilyl-tricyclo(2.2.1.0^{2,6})heptan-3-carbaldehyd **S-47**:

IR (Film):	3059, 2953, 2869, 1718, 1250 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = -0.04 (s; 9H, Si(CH ₃) ₃), 1.25 bis 1.68 (Signalhaufen zentriert bei 1.28, 1.38 und 1.63; 6H), 2.03 bis 2.35 (Signalhaufen zentriert bei 2.05, 2.17, 2.20 und 2.28; 2H), 9.60 (d, J = 3.6 Hz; CHO).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.60 (q; Si(CH ₃) ₃), 9.76 (s; C-2), 15.27 und 17.48 (d; C-1 und C-6), 30.84 (t; C-5 oder C-7), 33.66 (d; C-4), 34.90 (t; C-5 oder C-7), 59.40 (d; C-3), 205.70 (d; CHO).
MS (70 eV, 85°C):	m/e = 194 (M ⁺ , <5%), 179 (100), 75 (82), 73 (73).

1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **S-6**:

Siehe 6.3.2.!

3-Hydroxymethyl-2-trimethylsilyl-tricyclo(2.2.1.0^{2,6})heptan **S-48** (soweit erhältlich):

¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = ca.3.60 (AB-Teil eines ABX- Systems; 2H, -CH ₂ OH).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = -1.57 (q; Si(CH ₃) ₃), 8.64 (s; C-2), 14.54 (t), 17.42 (d), 30.36 (d), 31.23 (d), 33.81 (t), 50.53 (d; C-3), 62.70 (t; CH ₂ OH).

6.3.2. Reduktion von 5-Trimethylsilyl-quadracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid S-27-A

1.50 g (39.5 mmol) Lithiumaluminiumhydrid wurden in 100 ml Ether gelöst und dazu unter Eiskühlung die Lösung von 2.75 g (11.8 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-aziridid S-27-A in 100 ml Ether getropft. Nach einstdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 4.5 ml Wasser zugetropft und nach Ende der Wasserstoffentwicklung vom Aluminatniederschlag abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und anschließend bei 10⁻³Torr destilliert. Bei ca. 80°C gingen 1.43 g (7.36 mmol, 62%) 1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan S-6 über.

IR (Film): 3354, 3051, 2954, 2857, 1248 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.06 (s; 9H, Si(CH₃)₃); 1.20 (t, J = 6.1 Hz; 1H, OH); 1.43-1.86 (Signalhaufen; 4H); 2.10 (m; 2H, 3-H). 3.57 (dd, J = 13 Hz, J = 6.1 Hz; 1H, CH₂OH); 3.95 (dd, J = 13 Hz; J = 6.1 Hz; 1H, CH₂OH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.48 (q; Si(CH₃)₃); 14.58 (s; C-5); 18.12 und 18.21 (d; C-6 und C-7); 27.84 und 29.45 (d; C-2 und C-4); 30.54 (s; C-1); 32.26 (t; C-3); 63.31 (t; CH₂OH).

MS (70 eV, 145°C): m/e = 194 (M⁺; 10%), 104 (16), 75 (29), 73 (35), 66 (100).

C₁₁H₁₈OSi (194.3) Ber. C 67.98 H 9.34

Gef. C 67.29 H 9.02

Isomerisierung von 180 mg (926 μmol) 1-Hydroxymethyl-1-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan S-6 in 5 ml Chloroform mit einer Spatelspitze Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** führte nach 24 h, Entfernung des Chloroforms i. Vak. und Destillation zu 120 mg (617 μmol; 67%) 2-Hydroxymethyl-3-trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien S-21 vom Sdp. 50°C/10⁻³Torr.

IR (Film): 3354, 2957, 2933, 2865, 1301, 1249, 1021, 872, 837 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.18 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.92 (dd, J = 1Hz, J = 2Hz; 2H, 7-H), 3.72 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.35 (AB-System, J = 13Hz; 2H, CH₂OH), 6.71 (m; 2H, 5-H, 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = -0.90$ (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 53.92 und 54.80 (2d; C-1 und C-4), 61.46 (t; CH_2OH), 72.03 (t; C-7), 141.91 und 142.91 (2d; C-5 und C-6), 148.36 (s; C-3), 166.02 (s; C-2).

MS (70 eV, 145°C): m/e = 194 (M^+ ; 6%), 75 (28), 73 (34), 66 (100).

$\text{C}_{11}\text{H}_{16}\text{OSi}$ (194.3) Ber. C 67.98 H 9.34

Gef. C 68.41 H 9.19

Als Verunreinigung enthielt das Präparat Aldehyde, vermutlich Isomere von 2-Carboxy-3-trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hept-5-en:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): u.a. $\delta = -2.21$, -1.75 , -1.69 und 0.40 (4q); 188.11, 203.97 und 204.06 (3d).

6.4. Reduktion von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-dimethylester C-27-B

Zu 14.4 g (379 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 300 ml wurde unter Eiskühlung die Lösung von 39.5 g (190 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,5]heptan-1,5-dicarbonsäure-dimethylesters C-27-B so zugetropft, daß der Ether immer leicht siedete. Nach dreistdg. Rühren bei Raumtemp. wurde nacheinander mit 14.5 ml Wasser, 14.5 ml 2N NaOH und 45 ml Wasser hydrolysiert. Nachdem von dem ausgefallenen Alanatniederschlag abfiltriert wurde, wurde die etherische Lösung über Magnesiumsulfat getrocknet und der Ether i. Vak. entfernt. Der Rückstand wurde im Hochvakuum zur Gewichtskonstanz getrocknet. Das so erhaltene Produkt (21.1 g; ca. 138 mmol, 73%) bestand gemäß $^{13}\text{C-NMR}$ zu etwa 80% aus 1,5-Dihydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,5]heptan A-6, zu etwa 20% aus 2,3-Dihydroxymethyl-tricyclo[2.2.1.0 2,5]heptan A-48 und einer Spur ($\approx 1\%$) 2-Hydroxymethyl-3-oxomethyl-tricyclo[2.2.1.0 2,5]heptan A-47.

Daten der Verbindungen:

1,5-Dihydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,5]heptan A-6:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.05$ (d; C-6 und C-7), 29.56 (d; C-2 und C-4), 31.44 (t; C-3), 31.44 (s; C-1 und C-5), 61.06 (t; CH_2OH).

2,3-Dihydroxymethyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan A-48:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 15.78, 28.41, 31.14, 33.68, 33.89, 49.61, 62.34, 62.54.

2-Hydroxymethyl-3-oxomethyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan A-47:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 9.71 (d, J = 2 Hz; CHO).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 205.93 (d; CHO).

7. Metallierungsstudien

7.1. Metallierung und Derivatisierung des 1-Hydroxymethyl-quadricyclans H-6

7.1.1 Aufarbeitung des Anions mit Paraformaldehyd

a) über das in situ entstehende Anion des 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan H-6 siehe 6.1.3.!

b) Zu 32 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurde die Lösung von 600 mg (4.91 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan H-6 in 10 ml Ether getropft und 48 h unter Rückfluß erhitzt. (Nach gut 24 h beginnt das Anion auszufallen.) Zu dieser Suspension gab man 960 mg (32.0 mmol) Paraformaldehyd unter Eiskühlung zu und wartet bei Raumtemp. bis zum Ende der heftigen Reaktion. Nach wäbrigem Aufarbeiten konnte nur Edukt und Pentanol isoliert werden; 1,5- bzw. 1,7-Bishydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptane A-6 bzw. 76 wurden nicht entdeckt.

7.1.2. Aufarbeitung des Anions mit 1,2-Dibromethan

Zu 16.0 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurde die Lösung von 610 mg (4.99 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan H-6 in 20 ml Ether getropft und nach dem Eintreten einer Trübung noch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden 2.82 g (15.0 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft. Nach zweistdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 20 ml Wasser zugetropft. Die organische Phase wurde abgetrennt und über Magnesiumsulfat kurz getrocknet. Nach Entfernung des Ethers 1.

Vak. wurde der Rückstand bei 10^{-5} mbar destilliert. Man erhielt bei 100-102°C: 560 mg (2.78 mmol; 56%) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **B-6**, welches mit 1-Brom-7-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-5** und eventuell noch mit dem Edukt verunreinigt war. Wurde der Rückstand noch weiterdestilliert, so ließ sich darin 1,6-Dibrom-5-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **77** nachweisen.

IR (Film): 3356, 3067, 2931, 2859, 1447, 1404, 1338, 1240, 1160, 1063, 1016, 964, 900, 803 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.25 bis 2.35 (Signalhaufen; 7H), 3.70 und 3.98 (2d, je 2J = 13 Hz; CH_2OH).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 18.45 und 19.02 (2d; C-6 und C-7), 31.23 (t; C-3), 31.62 und 33.47 (2d; C-2 und C-4), 35.92 und 37.20 (2s; C-1 und C-5), 61.00 (t; CH_2OH).

MS (70 eV; 155°C): m/e = 200 (M^+ ; 15%), 121 (45), 103 (50), 91 (100), 77 (80), 66 (55).

$\text{C}_8\text{H}_9^{79}\text{BrO}$ Ber. 199.98369

Gef. 199.982

$\text{C}_8\text{H}_9\text{BrO}$ (201.1) Ber. C 47.79 H 4.51

Gef. C 52.76 H 5.52

Daten von 1-Brom-7-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-5** (Daten soweit erhältlich, Daten sind als nicht gesichert anzusehen):

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 13.48 (d), 16.48 (d), 18.45 (d), 28.17 (d), 29.84 (s), 31.93 (t), 62.82 (t).

Daten von 1,6-Dibrom-5-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **77** (soweit erhältlich):

MS (70 eV, 25°C): m/e = 278 (Isotopenmuster für Br_2 , M^+ , 10%), 199 (10%), 120 (50), 91 (100), 77 (44), 65 (56).

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}^{79}\text{Br}_2\text{O}$ Ber. 277.89421

Gef. 277.89

Isomerisierung von 300 mg (1.49 mmol) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan B-6 mit Di- μ -chloro-bisnorbornadiendirhodium(I) 46 führt zu 2-Brom-3-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien B-21. Das nach Destillation bei ca. 100°C/10⁻⁵mmbar erhaltene Präparat (250 mg, 1.24 mmol, 83%) enthielt kein 1-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien H-21 als Verunreinigung, wohl aber etwa 9% 2-Brom-6-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.

IR (Film):	3354, 2977, 2939, 2869, 1631, 1557, 1297, 1040, 1022 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.38 (br.s; OH), 2.13 (m; 2H, 7-H), 3.49 und 3.68 (2m; je 1H, 1-H und 4-H), 4.18 (m; 2H, CH ₂ OH), 6.79 (m; 2H, 5-H und 6-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 52.13 und 58.49 (2d; C-1 und C-4), 59.67 (t; CH ₂ OH), 71.91 (t; C-7), 132.45 (s; C-2), 141.54 und 142.36 (2d; C-5 und C-6), 149.42 (s; C-3).
MS (70 eV; 170°C):	m/e. = 200 (M ⁺ ; 27%), 121 (53), 103 (65), 91 (100), 77 (76), 66 (82)
C ₈ H ₉ BrO (201.1)	Ber. C 47.79 H 4.51 Gef. C 50.59 H 5.06

Daten von 2-Brom-6-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (soweit erhältlich):

¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 51.34 und 59.34 (2d; C-1 und C-4), 61.52 (t; CH ₂ OH), 72.51 (t; C-7), 136.03 und 140.45 (2d; C-3 und C-5), ca. 157.4 (s; C-6), das Signal für C-2 ist nicht zu erkennen.
---	---

7.1.3. Aufarbeitung des Anions mit Methyljodid

Zu 32 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurden 600 mg (4.91 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan H-6 in 10 ml Ether getropft und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde vorsichtig bei Raumtemp. 1.70 ml (27.3 mmol) Iodmethan zugetropft. Nach einer h Rühren bei Raumtemp. wurden 5 ml Wasser zugesetzt, die organische Phase abgetrennt, die wäßrige Phase einmal mit Ether gewaschen und die vereinigten organischen Phasen kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde bei 10⁻⁵mmbar bis zu einer Badtemp. von etwa 60°C destilliert. Man erhielt so ein etwa 5:6-Gemisch von

3-Methyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **M-21** und 3,6-Dimethyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **79**.

Daten von 3-Methyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **M-21** siehe: 6.2.4.1

Daten von 3,6-Dimethyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **79** soweit eindeutig:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.76 (s; 3H, 3-CH₃), 1.90 (s; 3H, 6-CH₃), 2.03 (m; 2H, 7-H), 3.20 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.19 (m; 2H, CH₂O), 6.15 (m; 1H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.24 (q; 3-CH₃), 16.75 (q; 6-CH₃), 55.43 und 56.73 (2d; C-1 und C-4), 58.49 (t; C-7), 69.82 (t; CH₂OH), 132.58 (d; C-5), 144.72, 148.29 und 154.53 (3s; C-2, C-3 und C-6).

MS (70 eV, 90°C): m/e = 150 (M⁺, 50%), 80 (100).

C₁₀H₁₄O Ber. 150.10446

Gef. 150.106

7.1.4. Aufarbeitung des Anions mit Trimethylchlorsilan

a) Normales Aufarbeiten: Zu 32.0 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurden 600 mg (4.91 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **H-6** in 10 ml Ether getropft und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Dazu gab man dann 3.50 ml (27.7 mmol) Trimethylchlorsilan zu und arbeitete nach einer h wäßrig auf. Die Destillation erbrachte bei 10⁻³ mmbar und einer Ölbadtemp. bis 120°C 780 mg eines Gemisches aus Edukt **H-6**, 1-Trimethylsiloxymethyl-5-(oder??)-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan und weiteren, kaum identifizierbaren Substanzen. 1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **S-6** war dabei als Minderkomponente enthalten.

IR (Film): 3354, 2957, 2935, 2865, 1249, 1067, 872, 838 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (s; Si(CH₃)₃), 0.08 (s; OSi(CH₃)₃), 1.18 bis 2.30 (Signalhaufen), 3.40 bis 4.00 (Signalhaufen; CH₂O).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): u.a. $\delta = -1.51$ (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.39 (q; $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 14.53 (s; C-5), 17.66 und 17.91 (2d; C-6 und C-7), 27.81 und 29.27 (2d; C-2 und C-4), 29.99 (t; C-3), 62.52 (t; CH_2O).

Isomerisierung mit Di- μ -chlorobis(norbornadien)dirhodium(I) **46** ergibt ein Gemisch aus 2-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **H-21**, 2-Trimethylsiloxymethyl-3-(oder 6?)-trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien. 2-Hydroxymethyl-3-trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **S-6** war dabei enthalten.

Daten des 2-Trimethylsiloxymethyl-3- (oder 6?)-trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diens:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): u.a. $\delta = -1.45$ (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), -0.93 (q; $\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$), 53.25 und 54.65 (2d; C-1 und C-4), 61.49 (t; CH_2O), 71.25 (t; C-7), 141.70 und 142.70 (2d; C-5 und C-6), 144.76 und 166.63 (2s; C-2 und C-3).

b) Saures Aufarbeiten: Zu 32.0 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurde die Lösung von 600 mg (4.91 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** in 10 ml Ether zugetropft und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Zu der erkalteten Lösung wurden 3.50 g (32.2 mmol) Trimethylchlorsilan getropft und der Ansatz eine h gerührt. Danach wurden 5 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und eingengt. Der Rückstand wurde in 5 ml Ethanol aufgenommen, etwa 1 g Eis und 2 Tropfen konz. Salzsäure zugesetzt und die Mischung eine h gerührt. Danach wurde erneut eingengt und mit etwa 5 ml Wasser versetzt. Die so erhaltene Emulsion wurde ausgeethert. Die Etherphase wurde kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Der Rückstand wurde bei 10^{-6} mmbar destilliert. Man erhielt so 680 mg eines Gemisches von 5-Trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **S-6** und 5,7-Bis-trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **80**.

Daten von 5-Trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **S-6** siehe 6.3.2.!

Daten von 5,7-Bistrimethylsilyl-1-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **80**:

¹³C-NMR (CDCl₃): u.a. δ = -1.63 und -1.54 (2q; Si(CH₃)₃), 27.69 (d), 29.39 (d), 32.17 (d), 63.04 (t; CH₂OH).

Isomerisierung mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** in Chloroform und anschließende Destillation führte zu 500 mg (74%) der analogen Norbornadiene: 3-Trimethylsilyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **S-21** und 3,6-Bistrimethylsilyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien im Verhältnis 53:47.

Daten von 3-Trimethylsilyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **S-6** siehe 6.3.2.!

Daten von 3,6-Bistrimethylsilyl-2-hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (soweit erhältlich):

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.42 und -1.30 (2q; Si(CH₃)₃), 56.34 und 56.43 (2d; C-1 und C-4), 61.52 (t; CH₂OH), 71.76 (t; C-7), 147.09 (s; C-3), 153.06 (d; C-5), 154.45 (s; C-6), 166.05 (s; C-2).

MS (70 eV, 140°C): m/e = 266 (M⁺).

7.1.5. Aufarbeitung des Anions mit Bromethan

Zu 32 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurden 600 mg (4.91 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** in 10 ml Ether getropft. Nachdem der Ansatz 24 h unter Rühren und Rückfluß erhitzt wurde, tropfte man bei Raumtemp. 2.0 ml (27.0 mmol) Bromethan zu. Nach einer h wurde wäbrig aufgearbeitet (äußerst heftige Reaktion!). Die organische Phase wurde abgetrennt, kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und nach dem Einengen i. Vak. bei 10⁻⁵ mbar destilliert. Man erhielt 260 mg (2.13 mmol, 43 %) unverändertes 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6**. 5-Ethyl-1-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **Ethyl-6** konnte nicht entdeckt werden.

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum von 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** mit aus dem verwendeten BuLi stammenden Verunreinigungen.

7.1.6. Aufarbeitung des Anions mit Deuteriumoxid

a) Anion mit n-BuLi/TMEDA hergestellt: 1.22 g (10.0 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** und 3.50 g (31.0 mmol) TMEDA wurden in 40 ml n-Hexan vorgelegt und mit 31.0 mmol n-BuLi in 20 ml Hexan versetzt. Nach dem Eintreten einer Trübung wurde noch 20 h bei Raumtemp. gerührt. Von der so erhaltenen Suspension wurde eine kleine Probe mit Deuteriumoxid aufgearbeitet. Im ¹H-NMR (CDCl₃) ist keine Deuterierung zu erkennen. Nach Isomerisierung mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** fehlt das Signal für 3-H des 2-Hydroxymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **H-21** weitgehend. Zu dem Rest der Suspension wurden 2.6 ml (30.2 mmol) 1,2-Dibromethan getropft. Zwei h später wurde wässrig aufgearbeitet. Es konnte nur 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** identifiziert werden.

b) Anion mit n-BuLi hergestellt: Zu 16.0 mmol n-BuLi in 20 ml Ether wurde die Lösung von 610 mg (4.99 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** in 20 ml Ether getropft und nach dem Eintreten einer Trübung wurde noch 24 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Ansatz mit 2.0 ml (100 mmol) Deuteriumoxid versetzt und mit Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Ethers i. Vak. wurde der Rückstand bei 10⁻²Torr und etwa 60°C destilliert. Man erhielt so etwa 350 mg (ca. 2.82 mmol; 57%) eines 1:2-Gemisches von 1-Deuterio-xymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan und 5-Deutero-1-deuterio-xymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan. Isomerisierung mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** liefert 3-Deutero-2-deuterio-xymethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.

Daten von 5-Deutero-1-deuterio-xymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.36 (d; C-6 oder C-7), 16.33 (? , t, ¹J ≈ 25 (?)Hz; C-2), 18.48 (d; C-6 oder C-7), 24.14 und 28.23 (2d; C-2 und C-4), 29.93 (s; C-1), 31.96 (t; C-7), 63.00 (t; CH₂OD).

Daten von 3-Deutero-2-deuteroxymethyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.01 (m; 2H, 7-H), 3.44 und 3.55 (2m; je 1H, 1-H und 4-H), 4.28 (m; 2H, CH₂OD), 6.75 (m; 2H, 5-H und 6-H).

7.2. Metallierungsuntersuchungen an 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclanen und anverwandten Verbindungen

7.2.1. Metallierung von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure-diethylamid M-27-DEA

a) mit n-BuLi: Zu 7.5 mmol n-BuLi in 5 ml Ether wurde bei -78°C eine Lösung von 100 mg (487 μ mol) N,N-Diethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-amid **M-27-DEA** getropft. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 3 Tropfen Deuteriumoxid zugesetzt. Im Massenspektrum ergaben sich Hinweise auf N,N-Diethyl-5-butyl-3-deutero-2-methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-carbonsäure-amid **65** (m/e = 264) und auf N,N-Diethyl-5-butyl-3-deutero-2-methyl-3-(pent-2'-onyl)-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan **64** (m/e = 249), nicht aber auf ein deuteriertes Quadricyclan-Derivat.

MS (70 eV, 175°C): m/e = 264, 249, 192 (?).

b) mit LTMP: Die Umsetzung von N,N-Diethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure-amid **M-27-DEA** mit LTMP in Ether erbrachte nach Aufarbeitung mit Deuteriumoxid sowohl vor als auch nach Isomerisierung mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** keine reproduzierbaren Ergebnisse. Hinweise auf eine erfolgreiche Metallierung waren nicht vorhanden.

c) LTMP und 3-Methyl-norbornadien-2-carbonsäure-diethylamid **M-26-DEA**: Zu 2.25 mmol LTMP in 10 ml Ether wurden bei -78°C 100 mg (487 μ mol) N,N-Diethyl-3-methyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien-2-carbonsäure-amid **M-26-DEA** in 10 ml Ether getropft. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurden 5.0 ml Wasser zugegetropft. Nach dem Trocknen der organischen Phase wurde sowohl der Ether als auch das Tetramethylpiperidin i. Vak. abdestilliert. Zurück blieb ein 4:1-Gemisch von Edukt **M-27-DEA** und N,N-Diethyl-3-methylen-bicyclo(2.2.1)hept-5-en-2-carbonsäure-amid (die Stereochemie an C-2 ist unbekannt).

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.75 bis 2.13 (Signalhaufen), 3.00 bis 3.60 (Signalhaufen), 4.50 und 5.00 (2br.s; je 1H, Methylen-H), 6.15 (m; 2H, 5-H und 6-H der Methylenverbindung), 6.75 (m; 5-H und 6-H des Edukts).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): a) Signale des Edukts; siehe 4.2.5.
 δ = 13.15 und 14.87 (2q; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 40.04 und 41.86 (2t; $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_2$), 46.52 (d; C-4), 47.64 (d; C-1), 49.86 (t; C-7), 52.04 (d; C-2), 104.16 (t; $=\text{CH}_2$), 133.15 (d; C-5), 134.97 (d; C-6), 150.75 (s; C-3), 171.31 (s; CO).

7.2.2. Metallierung von 1-(N,N-Diethylaminomethyl)-5-methyl-quadricyclan 53

n-BuLi in Ether (oder n-BuLi/TMEDA in Hexan) wurde in Ether (Hexan) mit 1-(N,N-Diethyl-aminomethyl)-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 53 zur Reaktion gebracht und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung mit Deuteriumoxid erbrachte weder vor noch nach Isomerisierung mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirrhodium(I) 46 Hinweise auf eine erfolgreiche Metallierung.

7.2.3. Metallierung von 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan N-6

7.2.3.1. Aufarbeitung mit Deuteriumoxid

Zu 8.0 mmol n-BuLi in 10 ml Ether wurde die Lösung von 100 mg (734 μmol) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan N-6 in 10 ml Ether getropft. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemp. (ca. 25 bis 30°C) wurde der Ansatz mit 1.0 ml Deuteriumoxid versetzt und danach über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Ethers i. Vak. hatte man 7-Deutero-1-deuteroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 69 vorliegen:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 1.10-1.55 (Signalhaufen; 3H), 1.28 (s; 3H, CH_3), 1.77 bis 2.02 (m; 2H, 3-H), 3.53-3.99 (Signalhaufen; 2H, CH_2OD).

Die Zugabe einer Spatelspitze Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirrhodium(I) 46 ins NMR-Rohr ergab die Isomerisierung zu 6-Deutero-2-deuteroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (s; CH₃), 1.85 (m; 2H, 7-H), 3.10 bis 3.53 (m; 2H, 1-H und 4-H), 4.15 (m; 2H, CH₂OD), 6.70 (m; 1H, 5-H).

Die Integration über die Signale bei δ = 6.70 und δ = 1.75 ergab eine Metallierungsgrad von 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6** von 83%.

7.2.3.2. Aufarbeitungen mit dem Ziel einer Chlorierung

a) Erfolglos: Aus 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6** wurde wie bei 7.2.3.3 (siehe unten) das Anion in Diethylether hergestellt. Umsetzung mit Tetrachlormethan, Phosphor(V)chlorid und N-Chlorsuccinimid erbrachten keine definierten Produkte. Bei der Umsetzung mit p-Toluolsulfonsäurechlorid entstand hauptsächlich p-Toluolsulfonsäure-ethylester und nicht 1-Chlor-7-Hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **72**.

b) Mit Hexachlorethan: Zu 80 mmol n-BuLi in 50 ml Ether wurde die Lösung von 1.00 g (7.35 mmol) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6** in 10 ml Ether getropft und anschließend 48 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde bei -78°C die Lösung von 16.6 g (70.1 mmol) Hexachlorethan in 70 ml Ether zugetropft. Nachdem sich der Ansatz auf Raumtemp. erwärmt hatte, wurde er wäßrig aufgearbeitet. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Das meiste Hexachlorethan wurde bei Raumtemp. bei 10⁻² mmbar entfernt. Beim selben Druck gingen dann bei einer Badtemp. von 60 bis 90°C ca. 300 mg 1-Chlor-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **72** über. Das Produkt war stark Hexachlorethan-haltig und enthielt darüberhinaus viele, nicht näher identifizierte Pyrolyseprodukte.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = ca.1.00 bis 2.00 (Signalhaufen; 6H), 1.31 (s; 3H, CH₃), 3.94 (ABd; 2H, CH₂O).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 13.96 (q; CH₃), 23.05 (s; C-1), 27.59 (d; C-5), 31.86 (t; C-3), 33.83 und 37.89 (d; C-2 und C-4), 38.95 (s; C-7), 47.95 (s; C-1), 59.12 (t; CH₂OH).

7.2.3.3. Aufarbeitung mit 1,2-Dibromethan

Zu 640 mmol n-BuLi in 400 ml Ether wurde die Lösung von 8.15 g (59.9 mmol) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6** in 100 ml Diethylether getropft. Anschließend wurde 40 bis 48 h unter Rückfluß erhitzt. Unter Eiskühlung wurden nun 70.0 ml (812 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft und 2-3 h noch bei Raumtemp. gerührt. Danach wurden ca. 200 ml Wasser zugegeben und die etherische Phase abgetrennt. Die wäßrige Schicht extrahierte man noch einmal mit etwa 100 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen kurz über Magnesiumsulfat. Nach Entfernung des Ethers i. Vak. wurde der Rückstand über eine 20-cm-Vigreux-kolonne bei 10⁻³ mbar fraktioniert. Die Fraktion, welche zwischen 53 und 57°C siedete (8.67 g; 40.3 mmol, 67%), bestand gemäß GC/MS zu 38.93% aus 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5**, aber auch zu 13.02% aus 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-70**, zu 15.23% Edukt **M-6** und vielen nicht identifizierten Nebenprodukten.

Daten des Gemisches:

IR (Film): 3354, 3042, 2928, 2861, 1011 cm⁻¹.
 MS (70 eV, 85°C): m/e = 214 (Isotopenmuster von Br, M⁺; 6%), 144 (18), 136 (24) 91 (50), 66 (100).
 C₉H₁₁O⁷⁺Br Ber. 213.99934
 Gef. 214.001

Daten von 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.10-1.56 (Signalhaufen; 3H), 1.35 (s; 3H, CH₃), 1.83 (m; 1H, 2-H), 2.00 (m; 2H, 3-H), 3.88 (AB-System, ²J = 12 Hz; 2H, CH₂OH).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.12 (q; CH₃), 26.05 (s; C-6), 28.23 (d; C-5), 31.02 (t; C-3), 34.01 (d; C-4), 36.95 (s; C-7), 38.35 (d; C-2), 38.56 (s; C-1), 59.76 (t; CH₂OH).
 GC/MS (70 eV): m/e = 214 (M⁺; 22%), 183 (12), 144 (72), 110 (M-HCCBr; 7), 105 (52), 91 (77), 77 (53), 65 (100), 39 (58).

Daten von 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan:
M-70:

¹H-NMR (CDCl₃): u.a. δ = 1.33 (s; 3H, CH₃), 2.41 (m; 2H, 7-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.60 (q; CH₃), 22.84 (d; C-6), 26.99 (d; C-4), 28.26 (d; C-7), 28.65 (s; C-5), 36.17 (s; C-1), 39.29 (t; C-3), 42.10 (s; C-2), 60.00 (t; CH₂OH).
GC/MS (70 eV): m/e = 214 (M⁺; 3%), 188 (M-HCCH; 2), 183 (8), 144 (26), 105 (47), 91 (100), 77 (54), 65 (74), 39 (58).

880 mg (4.09 mmol) des oben erhaltenen Gemischs wurden in 2.0 ml Deuterochloroform gelöst, mit einer Spatelspitze Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) 46 versetzt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. gingen bei 65°C/10⁻⁵ mbar 630 mg (2.93 mmol, 72%) eines etwa 2:1-Gemisches von 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 1-Brom-2-hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien über.

Daten für 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

IR (Film): 3352, 2966, 2935, 2867, 1567, 1437, 992 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.76 (s; 3H, CH₃), 2.10 (m; 2H, 7-H), 3.25 und 3.50 (2m; 2H, 1-H und 4-H), 4.28 (m; 2H, CH₂OH), 6.65 (m; 1H, 3-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.27 (q; CH₃), 56.76 (d; C-4), 58.12 (t; C-7), 60.00 (d; C-1), 70.09 (t; CH₂OH), 136.36 (s; C-2), 138.45 (d; C-3), 144.48 (s; C-5), 147.66 (s; C-6).
MS (70 eV, 85°C): m/e = 214 (Isotopenmuster für Br; M⁺).

Daten für 1-Brom-2-hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (soweit aus den Spektren des Gemischs erkennbar):

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.87 (q; CH₃), 53.52 (d; C-4), 56.76 (t; CH₂OH), 68.85 (s; C-1), 80.08 (t; C-7), 141.30 (d; C-5), 143.27 (s; C-3), 146.78 (d; C-6), 149.45 (s; C-2).

7.3. Metallierung von 5-Trimethylsilyl-1-hydroxymethyl-quadricyclan S-6

Zu 64.0 mmol n-BuLi in 40 ml Ether wurde die Lösung von 1.25 g (6.43 mmol) 1-Hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan S-6 in 10 ml Ether getropft und 48 h unter Rückfluß erhitzt. Danach wurden 7.0 ml (81.2 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft. Nach 3 h Rühren bei Raumtemp. wurden 10 ml Wasser zugesetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und dann i. Vak. eingeengt. Zwischen 80 und 120°C gingen bei 10⁻⁵ mbar 1.52 g (ca. 5.56 mmol; 86%) eines mit paraffinartigen Substanzen verunreinigten Gemisches aus Edukt S-6 sowie 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan S-5 und 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan S-70 über. Weder im ¹H- noch im ¹³C-NMR waren eindeutige Signalzuordnungen möglich noch Isomerenverhältnisse bestimmbar.

IR (Film):	3354, 3050, 2957, 2932, 2873, 1465, 1248, 1127, 1016, 853, 838 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 0.10 und 0.14 (2s; Si(CH ₃) ₃), 1.44 bis 2.69 (mehrere Signalhaufen; Quadricyclangerüst-H); 3.45 bis 4.16 (Signalhaufen; CH ₂ O).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	u.a. δ = -2.15 (q), -1.75 (q), 60.80 (t), 62.64 (t).
MS (70 eV, 200°C):	m/e = 272 (Isotopenmuster von Br, M ⁺)
C ₁₁ H ₁₇ ⁷⁹ BrO ²³⁵ Si	Ber. 272.02322
	Gef. 272.026

500 mg (ca. 1.83 mmol) des obigen Produktgemischs wurden in 5.0 ml Chloroform gelöst und mit einer Spatelspitze Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) 46 versetzt. Nach Rühren über Nacht und Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. destillierten 250 mg (ca. 915 μmol, 50%) eines nach wie vor mit paraffinartigen Substanzen verunreinigten Gemisches über. Die Zusammensetzung der isomerisierten Substanzen ist gemäß ¹³C-NMR 17% 3-Trimethylsilyl-2-hydroxymethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien S-21; 36% 1-Brom-3-trimethylsilyl-2-hydroxymethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 47% 2-Brom-5-trimethylsilyl-6-hydroxymethylbicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien. In etwa dasselbe Produktverhältnis (35:45) ergibt sich auch aus dem ¹H-NMR. S-5 und S-70 sind demnach in einem Verhältnis von 9:7 gebildet worden.

IR (Film): 3371, 2958, 2932, 2873, 1465, 1250, 839 cm^{-1} .

Daten von 1-Brom-3-trimethylsilyl-2-hydroxymethyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.21 (s; 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 2.41 (m; 2H, 7-H), 3.69 (m; 1H, 4-H), 4.40 (m; 2H, CH_2OH), 6.69 (m; 2H, 5-H und 6-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -1.24 (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 55.86 (d; C-4), 59.22 oder 60.86 (t; CH_2OH), 80.85 (t; C-7), 142.49 und 145.79 (2d; C-5 und C-6), 150.12 (s; C-3), 161.96 (s; C-2), das Signal für C-1 ist im vorliegenden Spektrum nicht identifizierbar.

Daten von 2-Brom-5-trimethylsilyl-6-hydroxymethyl-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.16 (s; 9H; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 1.90 (m; 2H, 7-H), 3.69 (m; 2H, 1-H und 4-H), 4.40 (m; 2H, CH_2OH), 6.69 (m; 1H, 3-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = -1.09 (q; $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 55.86 (d; C-4), 59.22 oder 60.86 (2t; CH_2OH), 61.83 (d; C-1), 70.85 (t; C-7), 134.58 (s; C-2), 139.67 (d; C-3), 147.42 (s; C-5), 165.11 (s; C-6).

8. Derivatisierungsreaktionen der Alkoholfunktion der erhaltenen Hydroxymethyl-quadracyclane

8.1. Veretherungen

8.1.1. Veretherung von 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadracyclan M-6

a) Erfolgloses: 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **M-6** wurde mit drei Moläquivalent n-BuLi in Ether zur Reaktion gebracht und nach fünf min rasch 4 Moläquivalente Methyljodid zuge tropft. Nach einer h wurde wäbrig aufgearbeitet. Es konnte nur Edukt isoliert werden.

b) Erfolgreicheres: 15.0 g (375 mmol) Ätznatron wurden in 15 ml Wasser aufgelöst und unter Eiskühlung nacheinander mit 500 mg (2.20 mmol) Triethylbenzylammoniumchlorid (TEBAC), 5.00 g (36.7 mmol) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **M-6** und schließlich 25.0 ml (400 mmol) frisch

destilliertes Iodmethan versetzt und intensiv über Nacht gerührt. Nach Zugabe von ca. 50 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase noch einmal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Bei ca. 25°C/10⁻³Torr gingen 3.74 g (24.9 mmol, 68%) eines 1:1-Gemisches von 1-Methoxymethyl-5-methyl-tetracyclo-[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **109** und 2-Methoxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **110** über. Das vorhandene Quadricyclan-Material **109** isomerisierte rasch ins entsprechende Norbornadien **110**, so daß die ¹³C-NMR-Daten von **109** nicht erhalten werden konnten.

Daten von 1-Methoxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **109**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.15 (m; 1H, 4-H), 1.25 (s; 3H, CH₃), 1.43 (m; 2H, 2-H, 6-H), 1.60 (m; 7-H), 1.99 (m; 2H, 3-H), 3.30 (s; 3H, OCH₃), 3.39 und 3.75 (2d ²J = 11 Hz; CH₂O).

Daten von 2-Methoxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **110**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (s; 3H, CH₃), 1.99 (m; 2H, 7-H), 3.19 (s; 3H, OCH₃), 3.28 und 3.48 (2m; 1-H und 4-H), 3.96 (AB-System; 2H, CH₂O), 6.76 (m; 2H, 5-H und 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.39 (q; CH₃), 52.16 und 55.79 (2d; C-1 und C-4), 57.34 (q; OCH₃), 68.03 (t, CH₂O), 71.21 (t; C-7), 141.45 und 143.21 (2d; C-5 und C-6), 142.63 und 149.78 (2s; C-2 und C-3).

über die Daten der p-Nitrophenylazid-addukte des 2-Methoxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **110**, siehe 8.1.2.c)!

8.1.2. Methylierung von 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-quadricyclan **M-5**

a) Erfolgslos: 540 mg (22.5 mmol) Natriumhydrid wurden in 5 ml Ether suspendiert und dazu 215 mg (1.00 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5** getropft. Nach dreistdg. Rühren wurden 1.50 ml (24.0 mmol) Iodmethan zugetropft. Nach wäßrigem Aufarbeiten wurde destilliert. Das Destillat zeigte kaum methyliertes Material, aber sehr viel Edukt.

b) Erfolgreiches: 3.50 g (16.3 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5** wurden in 50 ml Iodmethan gelöst und mit 500 mg (2.19 mmol) Triethyl-benzyl-ammonium-chlorid (TEBAC) versetzt. Unter Eiskühlung tropfte man die Lösung von 20.0 g (500 mmol) Ätznatron in 20 ml Wasser zu und rührte den gesamten Ansatz kräftig über Nacht. Nach Zugabe von etwa 50 ml Wasser wurde die organische Phase abgetrennt und die wäßrige Phase einmal mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat und i. Vak. eingeengt. Der Rückstand wurde bei 10⁻³Torr destilliert. Bei etwa 40°C gingen 3.02 g (13.2 mmol, 81%) 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **107** über. Bedingt durch die Zusammensetzung des Edukts, besteht auch hier das Produkt zu größeren Anteilen (etwa 20%) aus 2-Brom-1-methoxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **108**. Außerdem entsteht noch 2-Methoxymethyl-3-methyl-norbornadien **110** durch Eduktverschleppungen. Ein Reinigungsversuch mit p-Nitrophenylazid erbrachte nur teilweise Erfolge, das Produkt war kaum sauberer, aber es konnten die Azid-Addukte vom 2-Methoxymethyl-3-methyl-norbornadien **110** vollständig identifiziert werden (siehe unten!).

IR (Film):	3067, 2932, 2862, 2816, 1449, 1196, 1104 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.33 (s; 3H, CH ₃), 1.34 (m; 2H, 4-H und 5-H), 1.78 (m; 1H, 2-H), 2.00 (m; 2H, 3-H), 3.31 (s; 3H, OCH ₃), 3.45 und 3.76 (2d, ² J = 13 Hz; 2H, CH ₂ O).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 12.24 (q; CH ₃), 26.32 (s; C-6?), 28.26 (d, C-5), 30.99 (t; C-3), 34.23 (d; C-2?), 36.53 (s; C-7?), 37.26 (s; C-1?), 38.10 (d; C-4?), 58.00 (q; OCH ₃), 68.97 (t; CH ₂ O).
MS (70 eV, 120°C):	m/e = 228 (M ⁺ , 18%), 117 (92), 91 (75), 45 (100).
C ₁₀ H ₁₃ ⁷⁹ BrO	Ber. 228.01499
	Gef. 228.015

Daten für 2-Brom-1-methoxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **108** sind aus den vorliegenden Spektren kaum erhältlich, außer vielleicht:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.35 (m; 2H, 3-H).

580 mg (2.53 mmol) des obigen Gemisches wurden in 10 ml Chloroform gelöst, mit einer Spatelspitze Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** versetzt und über Nacht gerührt. Nach Entfernung des Solvens i. Vak. gingen bei 50°C Badtemp. bei der abschließenden Destillation bei 10⁻² Torr 400 mg (1.75 mmol, 69%) eines 3:1-Gemisches von 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 1-Brom-2-hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien über.

Daten von 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

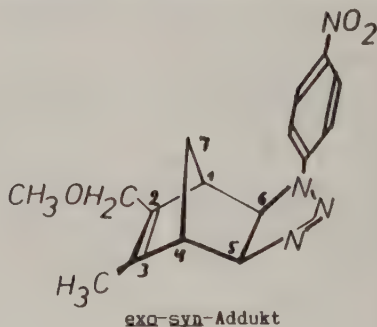
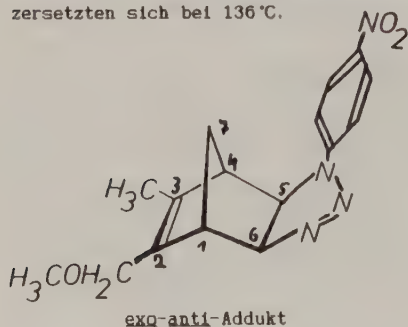
IR (Film): 2971, 2934, 2870, 2817, 1569, 1450, 1097, 1083 cm⁻¹.
 1H-NMR (CDCl₃): δ = 1.75 (br.s; 3H, CH₃), 2.13 (m; 2H, 7-H), 3.19 (s; 3H, OCH₃), 3.25 (m; 1H, 4-H), 3.45 (m; 1H, 1-H), 4.00 (br.s; 2H, CH₂O), 6.63 (m; 1H, 3-H).
 13C-NMR (CDCl₃): δ = 14.36 (q; CH₃), 56.88 (d; C-4), 57.46 (q; OCH₃), 60.31 (d; C-1), 67.48 (t; CH₂O), 70.27 (t; C-7), 136.42 (s; C-5), 138.42 (d; C-3), 142.06 (s; C-6), 149.54 (s; C-2).
 MS (70 eV, 100°C): m/e = 228 (M⁺; 23%), 149 (77), 117 (100), 91 (69).

Daten von 1-Brom-2-hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien (soweit erhältlich):

1H-NMR (CDCl₃): δ = 1.85 (br.s; 3H, CH₃), 2.40 (m; 2H, 7-H), 3.15 (s; OCH₃), 3.50 (? , m; 1H, 4-H), 4.08 (m; 2H, CH₂O), 6.70 (m; 2H, 5-H, 6-H).
 13C-NMR (CDCl₃): δ = 15.15 (q; CH₃), 53.61 (d; C-4), 57.46 (q; OCH₃), 65.27 (s; C-1), 65.70 (t; CH₂O), 80.24 (t; C-7), 140.93 (d; C-5), 141.12 (s; C-3), 147.11 (d; C-6), 151.08 (s; C-2).

c) Reinigungsversuch des unter b) erhaltenen Gemisches: 2.05 g (ca. 9.5 mmol) des unter b) gewonnenen Quadricyclan-Gemischs, welches mit 2-Methoxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **110** verunreinigt (etwa 10 %) war in ca. 3.0 ml Chloroform wurden mit 405 mg (2.47 mmol) p-Nitrophenylazid versetzt und drei Tage bei Raumtemp. stehengelassen. Nachdem das Chloroform i. Vak. entfernt worden war, wurde das 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo-[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **107** gemeinsam mit seinem Isomer **108** im Hochvakuum abde-

stilliert. Man erhielt 1.37 g (5.98 mmol, 67%) eines Gemisches von 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **107** und 2-Brom-1-methoxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **108**, welches jetzt aber auch isomerisierte Brom-2-methoxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-diene enthält. Der Rückstand der Destillation wurde aus Essigsäure-ethylester umkristallisiert und man erhielt 150 mg (477 μ mol) des *exo-anti*-Addukts von p-Nitrophenylazid an 2-Methoxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **110**, welches zu etwa 15% mit *exo-syn*-Addukt begleitet war. Die gelben Kriställchen zersetzten sich bei 136 °C.



IR (KBr):

1636, 1599, 1501, 1340, 1085 cm^{-1} .

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):

δ = 1.13 (m; 1H), 1.58 (m; 2H, 7-H), 1.84 (s; 3H, CH_3), 3.08 (m; 1H), 3.31 (s; 3H, OCH_3), 3.46 (m; 1H), 3.98 (m; 2H, CH_2O), 5.06 (m; 1H), 7.31 und 8.21 (2d, 3J = 9.4 Hz; 4H, Aromaten-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):

a) *exo-anti*-Addukt: δ = 13.33 (q; CH_3), 40.16 (t; C-7), 49.73 (d; 4-C), 52.22 (d; C-1), 58.31 (q; OCH_3), 59.82 (C-5), 67.30 (t; CH_2O), 90.26 (d; C-6), 113.04 (d; ortho-Aromaten-C), 125.88 (d; meta-Aromaten-C), 138.54 (s; C-3), 142.03 (s; C-2), 144.96 (s; ipso-Aromaten-C); Signal für das para-Aromaten-C war nicht zu erkennen.

b) *exo-syn*-Addukt:

δ = 12.93 (q; CH_3), 40.16 (t; C-7), 48.86 (d; C-1), 53.31 (d; C-4), 58.31 (q; OCH_3), 61.00 (C-6), 67.45 (t; CH_2O), 88.84 (d; C-5), 113.16 (d; ortho-Aromaten-C), 125.88 (d; meta-Aromaten-C), 137.81 (s; C-3), 141.90 (s; C-2), 142.60

(s; ipso-Aromaten-C); Signal für das para-Aromaten-C war nicht zu erkennen.

MS (70 eV, 110°C): m/e = 286 (M⁺-N₂; 3%), 91 (24), 45 (27), 28 (100).

C₁₆H₁₆N₄O₃ (314.3) Ber. C 61.14 H 5.77 N 17.82

Gef. C 60.95 H 5.74 N 17.89

8.2. Veresterungen des 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadricyclan B-6

a) Erfolgloses: Zu einer Lösung von 402 mg (2.00 mmol) 1-Brom-2-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan B-6 und 303 mg (2.99 mmol) Triethylamin in 10 ml Methylenchlorid wurden unter Eiskühlung 252 mg (2.20 mmol) Methansulfonylchlorid binnen 5 min zugegeben. Nach 15 min wurde mit Eiswasser, mit wenig 2N Salzsäure und schließlich mit Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Im ¹H-NMR (CDCl₃) war von dem gewünschten Methylsulfonsäure-ester nichts zu sehen.

b) Darstellung des 3,5-Dinitrobenzoats 122: Unter Eiskühlung wurde zu 2.00 g (9.95 mmol) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan B-6 in 2.0 ml Pyridin und 30 ml Methylenchlorid 2.50 g (10.8 mmol) 3,5-Dinitrobenzoylchlorid gegeben. Die Reaktionsmischung wurde bei 0°C noch eine h gerührt und dann über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt. Nachdem vom Pyridiniumhydrochlorid abfiltriert worden war, wurde die Reaktionslösung bei 10⁻³Torr zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 2.25 g (5.69 mmol) 1-Brom-5-(3',5'-dinitrobenzoyloxymethyl)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 122 als gelb gefärbte, zähe Masse.

IR (Film): 3098, 2938, 2872, 1732, 1629, 1545, 1461, 1345, 1274, 1160, 1076, 950, 922, 731, 721 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.69-2.43 (Signalhaufen; 6H, 2-H, 3-H, 4-H, 6-H, 7-H), 4.56 und 4.83 (2d, je²J = 12 Hz; je 1H, CH₂O), 9.21 (m; 3H, Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.66 und 24.29 (2d; C-6 und C-7), 31.35 (t; C-3), 32.83 und 33.35 (2d; C-2 und C-4), 65.88 (t; CH₂O), 122.31 (d; C-4'), 129.52 (d; C-2' und C-6'), 134.15 (s; C-1'), 148.72 (s; C-3' und C-4'), 162.56 (s; CO₂).

MS (70 eV; 110°C): $m/e = 394$ (M^+ ; 2%), 79 (100).

$C_{16}H_{11}BrN_2O_6$ (395.2) Ber. C 45.59 H 2.81 N 7.09

Gef. C 47.72 H 3.34 N 7.57

Isomerisierung mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** führt zu 2-Brom-3-(3,5-dinitrobenzoyloxymethyl)-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

1H -NMR ($CDCl_3$): $\delta = 2.20$ (m; 2H, 7-H), 3.65 (m; 1-H und 4-H), 5.04 (m; 2H, CH_2O), 6.85 (m; 2H, 5-H und 6-H), 9.19 (m; 3H, Aromaten-H).

8.3. Überführung der Hydroxymethyl-Gruppe in eine Chloromethyl-Gruppe

8.3.1. Finkelsteinreaktion am Dinitrobenzoat 122 des 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadricyclans

395 mg (1.00 mmol) 1-Brom-5-(3',5'-dinitrobenzoyloxymethyl)-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **122** und 127 mg (3.00 mmol) Lithiumchlorid wurden in 10 ml Acetonitril suspendiert und 3 Tage gerührt. Nach Entfernung des Lösungsmittel 1. Vak. wurde der Rückstand bei 10⁻²Torr destilliert. Im Destillat waren keine Hinweise auf 1-Brom-5-chloromethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **111** zu erkennen.

8.3.2. Anwendung der Appel-Reaktion

8.3.2.1. Die Appel-Reaktion bei Hydroxymethyl-quadricyclan H-6

Zu 245 mg (2.00 mmol) 1-Hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-6** in 60 ml Tetrachlormethan wurden 1.84 g (7.01 mmol) Triphenylphosphin gegeben. Nachdem über Nacht bei 80°C refluxiert worden war, wurde von dem ausgefallenen Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde 1. Vak. eingeeengt und der so erhaltene Rückstand gründlich mit Pentan digeriert. Die Pentanphase wurde ebenfalls im Vakuum eingeeengt und der jetzt erhaltene Rückstand bei 10⁻³Torr destilliert. Man erhielt bei einer Badtemp. bis 110°C 120 mg (853 μ mol; 43%) eines Fünf-stoff-Gemischs (etwa gleiche Anteile) von 1-Chloromethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **H-121**, 2-Chloromethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **H-120**,

exo-2-chlor-3-methylen-bicyclo[2.2.1]hept-5-en H-119a, **endo-2-chlor-3-methylen-bicyclo[2.2.1]hept-5-en H-119b** und **3-Chlor-5-methylen-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]-heptan 118**.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.60 (m), 1.80 (m), 2.01 (m), 2.34 (m), 3.05 (m), 3.28 (m), 3.48 (m), 3.63 (m), 3.98 (m), 4.23 (m), 4.30 (m), 4.71 (d, J = 5 Hz), 4.94 (d, J = 2 Hz), 5.10 (m), 5.19 (m), 6.00 bis 6.40 (Signalhaufen; 2H, 5-H und 6-H von H-119a bzw. H-119b), 6.53 (m; 1H, 3-H von H-120), 6.63 bis 6.98 (Signalhaufen; 2H, 5-H und 6-H von H-120).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 16.39, 17.14, 18.08, 21.63, 22.99, 23.32, 31.17, 32.44, 43.65, 43.80, 47.25, 48.04, 48.77, 49.64, 50.31, 50.37, 51.31, 52.13, 59.85, 60.58, 63.71, 64.27, 73.42, 100.59, 103.13, 108.31, 108.50, 133.94, 134.48, 136.45, 139.42, 140.21, 142.45, 142.84, 150.87, 151.26, 151.84, 153.53. Da das Spektrum ohne off-Resonanz angefertigt wurde, sind keine Multizipplitäten angebbbar.

8.3.2.2. Die Appel-Reaktion bei 1,5-Bishydroxymethyl-quadricyclan A-6

1.00 g (6.57 mmol) 1,5-Bishydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan A-6 (welches auch 2,3-Bishydroxymethyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan A-48 enthielt, siehe oben) und 5.00 g (19.1 mmol) Triphenylphosphin wurden in 16 ml Acetonitril und 16 ml Tetrachlormethan aufgenommen und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Danach wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand wieder in Tetrachlormethan aufgenommen und mit Pentan versetzt. Nach Abfiltrieren vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid wurde das Lösungsmittel erneut entfernt und dann destilliert. Bei ca. 35°C/10⁻² mmbar gingen 220 mg eines Gemisches über, welches zu etwa einem Drittel aus 2,3-Bischloromethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien A-120 und zu etwa zwei Dritteln aus 2,3-Bischloromethyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan bestand.

a) Daten von 2,3-Bischloromethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien A-120:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 39.89 (t; CH₂Cl), 53.16 (d; C-1 und C-4), 70.57 (t; C-7), 141.63 (d; C-5 und C-7), 148.23 (s; C-2 und C-3).

b) Daten von 2,3-Bischloromethyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.02 und 22.14 (d; C-1 und C-6), 28.96 (s; C-2), 30.02 und 33.38 (t; C-5 und C-7), 33.89 (d; C-4), 43.62 und 46.16 (t; CH₂Cl), 48.71 (d; C-3).

8.3.2.3. Die Appel-Reaktion bei 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadracyclan B-6

Zu 402 mg (2.00 mmol) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan B-6 in 60 ml Tetrachlormethan wurden 1.84 g (7.01 mmol) Triphenylphosphin gegeben. Man hielt die Mischung über Nacht bei 80°C unter Rückfluß und filtrierte vom ausgefallenen Triphenylphosphinoxid ab. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und der so erhaltene Rückstand gründlich mit Pentan digeriert. Die Pentanphase wurde ebenfalls i. Vak. eingengt und der jetzt erhaltene Rückstand bei 10⁻³Torr destilliert. Man erhielt bei einer Badtemp. bis 110°C 187 mg (843 µmol; 42%) 2-Brom-3-chloromethyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien, B-120 welches mit Methylenverbindungen verunreinigt war (vermutlich 2 isomere 2-Brom-2-chlor-3-methylen-bicyclo[2.2.1]hept-5-ene B-119 und 2-Brom-5-chlor-3-methylen-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan B-118).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.18 (m; 2H, 7-H), 3.60 (m; 2H, 1-H und 4-H), 4.25 (s; 2H, CH₂Cl), 6.83 (m; 2H, 5-H und 6-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 41.16 (t; CH₂Cl), 52.82 und 58.55 (2d; C-1 und C-4), 71.30 (t; C-7), 134.94 (s; C-3), 140.39 und 142.48 (2d; C-5 und C-6), 146.30 (s; C-2).

Daten der Methylenverbindungen (soweit den Spektren des Produkts zu entnehmen):

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.81 (m), 4.94 (m).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 102.77 (t), 102.95 (t), 112.22 (t).

Wiederholung des obigen Ansatzes in einem Gemisch aus 30 ml Tetrachlorkohlenstoff und 30 ml Methylenchlorid und einer Reaktionstemp. von 40°C führte nur zu Edukt, nicht aber zu Chlorverbindungen.

8.3.2.4. Die Appel-Reaktion bei 1-Hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan M-6

Bei der Umsetzung von 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **M-6** mit Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff (auch bei Thionylchlorid in Triethylamin) entstanden Olefine, deren Konstitution nicht bestimmt wurde. Vermutlich handelte es sich unter anderem um 2-Brom-5-chlor-6-methylen-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en **M-119**. Ein Quadricyclan-Derivat konnte nicht entdeckt werden, da mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium **46** keine Reaktion beobachtet wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = Signalhaufen zwischen 0.90 und 2.20; 2.88 und 3.83; 4.70 und 5.50 sowie bei 6.13.

MS (70 eV): m/e = 232 (Isotopenmuster für BrCl, M⁺).

8.3.2.5. Die Appel-Reaktion bei 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl-norbornadien M-5

600 mg (2.79 mmol) 2-Brom-6-hydroxymethyl-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2,5-dien **M-5** und 2.50 g (9.53 mmol) Triphenylphosphin wurden in 10 ml Tetrachlormethan gelöst. Nachdem der Ansatz über Nacht unter Rückfluß erhitzt worden war, wurde der Ansatz vom Triphenylphosphinoxid abfiltriert, das Tetrachlormethan i. Vak. entfernt und der Rückstand gründlich mit Pentan digeriert. Die Pentan-Phase wurde eingengt und bei 10⁻³Torr bis zu einer Badtemp. von 60°C destilliert. Man erhielt 160 mg eines Gemisches, welches unter anderem aus 2-Brom-4-chlor-5-methylen-4-methyl-bicyclo[2.2.1]hept-2-en und aus 2-Brom-4,5-bismethylen-bicyclo[2.2.1]hept-2-en bestanden sein könnte.

IR (Film): 2987, 2958, 2870, 1574, 1450, 1286, 1064, 1036, 1004, 888, 827, 736 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.75 bis 2.45 (Mehrere Signalhaufen; ca. 11H), 1.88 (s; 3H, CH₃), 3.08, 3.29 (2m; 2H, 1-H, 4-H), 4.95 bis 5.58 (Signalhaufen, ca. 3H, Methylen-Olefin-H), 6.13 (m; 1H, 3-H).

^{13}C -NMR (CDCl_3): U.a. δ = 30.35 (d), 30.35 (q), 49.13 (t), 50.92 (t), 52.19 (d), 57.88 (d), 58.73 (d), 58.73 (d), 102.29 (t), 103.32 (t), 108.53 (t), 127.61 (s), 129.21 (s), 133.85 (d), 135.33 (d), 153.05 (s).

9. Eliminierungsversuche mit den erhaltenen Bromverbindungen

9.1. Eliminierungsversuche der 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl- bzw. 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5** bzw. **M-70**

9.1.1. Mit Lithiumaziridid

Eine Lösung von 32.0 mmol Lithiumaziridid in 40 ml THF wurde auf etwa 70°C erhitzt und dazu die Lösung von 1.00 g (4.65 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5** (bzw. seines Isomeren **M-70**) in 10 ml THF getropft. Der Ansatz wurde noch 3 h bei etwa 70°C gehalten und nach Abkühlung auf Raumtemp. mit 20 ml Wasser versetzt. Die THF-Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase mit Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat kurz getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Bei etwa 50°C/10⁻² mmbar gingen 460 mg (ca. 25.4 mmol, 55%) eines gelben öls über, dessen Hauptkomponente gemäß GC/MS zu 37.7% 2-(1'-Aziridinyl)-1-hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **87** darstellt.

Daten des gelben öls:

IR (Film): 3371, 3059, 2926, 2866, 1456, 1358, 1332, 1006, 733 cm^{-1} .

^1H -NMR (CDCl_3): δ = 0.75 bis 2.20 (Signalhaufen, 5H), 1.20 (s; 3H, CH_3), 1.29 (br.s; 4H, NCH_2CH_2), ca. 3.50 (br.s; 1H, OH), 3.80 (m; 2H, CH_2O).

^{13}C -NMR (CDCl_3): δ = 12.78 (q; CH_3), 20.66 und 20.99 (2d; C-6 und C-7), 25.44 (t; NCH_2CH_2), 27.14 (d; C-4), 28.56 (s; C-5), 30.53 (t; C-3), 35.53 (s; C-1), 58.06 (t; CH_2OH), 64.15 (s; C-2).

MS (70 eV, 130°C): m/e = 177 (M^+ , 65%), 91 (100), 79 (77).

$C_{11}H_{15}NO$

Ber. 177.11536

Gef. 177.113

GC/MS (70 eV):

$m/e = 177$ (M^+ , 7%), 91 (86), 79 (100), 77 (65), 65 (53), 41 (70), 39 (71), 27 (57).

2-(1'-Aziridinyl)-1-hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **87** reagiert in Chloroform langsam mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** zu 1-(1'-Aziridinyl)-2-hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 14.57$ (CH_3), 23.41 (NCH_2CH_2), 51.73 (C-4), 57.73 (C-7), 68.91 (CH_2OH), 142.09 und 142.45 (C-5 und C-6). Das vorliegende ^{13}C -NMR war mit vielen Fremdverbindungen verunreinigt. Aufgrund der geringen Substanzmenge wurde kein Off-Resonanz-Spektrum angefertigt, so daß die fehlenden Signale nicht identifiziert werden konnten.

Den zweitgrößten Anteil nahm mit 25.8% eine Komponente ein, dem die Konstitution eines Hemiaminals zukam:

Zur Isolierung wurde 1.00 g des rohen öls auf eine Kieselgelsäule gebracht ($\phi = 1.5$ cm, $l = 25$ cm; Kieselgel 60 Merck). Nach Elution mit Methylenchlorid erhielt man durch Extraktion mit Essigester und Reinigungsdestillation der Essigesterfraktionen 220 mg eines Mehrkomponentengemischs. Folgende Komponenten konnten aufgrund der spektroskopischen Daten vorliegen:

Ein Isomeres zu 5-Methyl-quadracyclanyl-methanol **M-6** (Vielleicht das Epoxid von 2-Methyl-3-methylen-tricyclo[2.2.1.0^{2,7}]heptan; es könnte aus verschlepptem, unbromiertem Edukt entstanden sein):

IR (Film):

3386, 3060, 2964, 2876, 1742, 1116, 1022 cm^{-1} .

^{13}C -NMR ($CDCl_3$):

$\delta = 18.42$ (d), 18.66 (d), 20.17 (q), 31.35 (t), 31.35 (t), 31.71 (s), 42.40 (d), 61.18 (t), 82.69 (s).

MS (70 eV, 20°C):

$m/e = 136$ (M^+).

Ein Heminal, vermutlich 3-Aziridinyl-1-methyl-4-oxa-tetracyclo[4.3.0.0^{2,3}.0^{3,7}]-nonan **88**:

¹H-NMR (CDCl₃): u.a. δ = 1.21 (s; 3H, CH₃), 1.83 (m; 4H, NCH₂CH₂), 3.81 (br.s; 2H, 5-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.99 (q; CH₃), 20.87 (t; NCH₂CH₂), 20.87 (d; C-2 oder C-9), 22.44 (s; C-1), 25.35 (d; C-2 oder C-9), 29.65 (t; C-8), 45.59 und 48.10 (2d; C-6 und C-7), 66.76 (t; C-5), 105.04 (s; C-3).

GC/MS (70 eV): m/e = 177 (M⁺; 56%), 91 (100), 79 (59).

9.1.2. Mit Lithiumdimethylamid

Zu 32.0 mmol n-BuLi in 20 ml Hexan wurde solange Dimethylamin einkondensiert, bis eine klare Lösung entstanden war. Dann wurde der Ansatz 1. Vak. eingengt und der Rückstand in 10 ml THF aufgenommen. Diese Lösung wurde auf etwa 65°C erhitzt und dazu die Lösung von 1.00 g (4.65 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5** (bzw. des Isomeren **M-70**) in 6 ml THF zugetropft und weitere 2 h Stunden unter Rückfluß erhitzt. Danach wurde der Ansatz auf Raumtemp. abgekühlt und mit 5 ml Wasser versetzt. Die THF-Phase wurde abgetrennt und die wäßrige einmal ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und 1. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde bei einer Badtemp. von 70-80°C und 10⁻⁶mmbar destilliert. Man erhielt so 447 mg (ca. 2.49 mmol, 54%) eines Gemisches von verschlepptem 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-6** und 3-Dimethylamino-9-methylen-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan **99** sowie von nicht identifizierten Nebenprodukten. Das Quadricyclan **M-6** wurde durch Behandeln mit Di- μ -chloro-bisnorbornadien)dirhodium(I) **46**, Zugabe von p-Nitrophenylazid und anschließender Destillation abgetrennt. Das so gewonnene Destillat (200 mg) wurde auf eine Säule ($\emptyset$ = 1.5 cm, l = 25 cm; Kieselgel 60 Merck) gebracht. Die Nebenprodukte wurden mit Methylenchlorid (450 ml) eluiert. Elution mit Essigester und anschließende Destillation erbrachte dann 60.0 mg (335 μ mol; 7%) 3-Dimethylamino-9-methylen-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan **99** vom Sdp. 45°C/10⁻⁶mmbar.

IR (Film):	3072, 2948, 2870, 1668, 1476, 1459, 1349, 1331, 1298, 1231, 1114, 1096, 1051, 1042, 1014, 971, 933, 882, 815 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.49 (d, J = 9.6 Hz; 1H), 1.59 (br.s; 2H), 1.84 (dd, J = 3.0 Hz, J = 9.6 Hz; 1H), 2.39 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.69 (m; 1H), 2.76 (m; 2H), 3.65 (d, J = 7.0 Hz; 1H, 5-H), 3.83 (dd, J = 3.0 Hz, J = 7.0 Hz; 1H, 5-H), 4.74 und 5.01 (je br.s; je 1H, $=\text{CH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 37.23 (t; C-2), 38.53 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 44.28 (d; C-6), 45.65 (t; C-8), 46.85 und 47.05 (2d; C-1 und C-7), 71.86 (t; C-5), 104.24 (t; $=\text{CH}_2$), 105.70 (s; c-3), 157.79 (s; C-9).
MS (70 eV, 45°C):	m/e = 179 (M^+ ; 50%), 112 (50), 72 (100).
$\text{C}_{17}\text{H}_{17}\text{NO}$	Ber. 179.13101
	Gef. 179.130

Bei einer Wiederholung des Experiments mit 3.00 g (13.9 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **W-5** fiel nach der Chromatographie das 3-Dimethylamino-9-methylen-4-oxa-tricyclo[4.2.1.0^{3,7}]nonan **99** (250 mg; 1.39 mmol; 10%) nicht rein an, sondern es war mit etwa 50% **endo-6**-Dimethylaminomethyl-5-methylen-bicyclo[2.2.1]heptan-2-on **100** verunreinigt.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	u.a. δ = 1.83 (m; 2H), 2.13 (m; 1H), 2.20 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 3.13 (m; 1H), 4.85 und 5.08 (2d, $^2J=2.0$ Hz; $=\text{CH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 37.86 (t; C-3), 43.10 (d; C-1 oder C-4), 45.31 (t; CH_2NMe_2), 45.71 (d; C-1 oder C-4), 45.71 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.73 (d; C-6), 61.85 (t; C-7), 105.07 (t; $=\text{CH}_2$), 153.11 (s; C-5), 215.02 (s; C-2).
MS (70 eV, 85°C):	m/e = 179 (M^+ ; 9%), 58 (100).

9.1.3. Mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiophenolat

Zu 32.0 mmol n-BuLi in 20 ml Hexan wurden erst 1.50 ml (14.7 mmol) Thiophenol und 5 min später 2.50 ml (19.1 mmol) Diisopropylamin getropft. Nach 10 weiteren min wurde das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der Rückstand in 20 ml THF aufgenommen. Die so gewonnene Lösung wurde auf 65°C erhitzt und dazu die Lösung von 500 mg (2.32 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo-

(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **N-5** in 10 ml THF getropft. Nachdem der Ansatz 3 h bei 70°C gehalten worden war, wurde er mit 10 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt, die wäßrige ausgeethert. Die vereinigten organischen Phasen wurden kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und 1. Vak. eingengt. Der Rückstand wurde bei 10⁻⁵ mbar fraktioniert. Bis 100°C kam eine Fraktion, die hauptsächlich eine diisopropylaminhaltige Verbindung enthielt (ca. 200 mg). Zwischen 120 und 160°C gingen 80.0 mg (327 µmol, 14%) 1-Hydroxymethyl-5-methyl-2-thiophenyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **101a** bzw. 7-Hydroxymethyl-6-methyl-1-thiophenyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **101b** über.

¹H-NMR (CDCl₃): u.a. δ = 3.48 bis 4.05 (Signalhaufen; 2 CH₂OH-Gruppen), 7.09 bis 7.58 (m; Aromaten-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): Aus den Spektren sind keine klaren Zuordnungen zu treffen.

MS (70 eV, 20°C): m/e = 244 (M⁺; 0.7%), 91 (27), 71 (100).

C₁₅H₁₆OS Ber. 244.09218
Gef. 244.093

9.1.4. Mit LDA in Gegenwart von Lithiumthiomethanolat

Zu 32.0 mmol LDA und 1.40 g (25.9 mmol) Lithiumthiomethanolat in 40 ml siedendem THF wurden 409 mg (1.90 mmol) 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **N-5** in 10 ml THF getropft. Nach dreistdg. Rückflußkochen wurde der Ansatz mit 10 ml Wasser aufgearbeitet. Die organische Phase wurde 1. Vak. eingengt und destilliert. Bis zu einer Ölbadtemp. von 100°C gingen bei 10⁻⁵ mbar 325 mg (ca. 1.78 mmol, ≈94%) eines Produktgemisches über, dessen Hauptkomponenten verschlepptes 1-Hydroxymethyl-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **N-6**, sowie 7-Hydroxymethyl-1-meththioxy-6-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **103** und 1-Hydroxymethyl-2-meththioxy-5-methyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **102** sind. Das Verhältnis 103:102 betrug 3:2.

¹H-NMR (CDCl₃): u.a. δ=1.23 (s; 3H, CH₃), 2.10 (s; 3H, SCH₃), 3.40 bis 4.15 (Signalhaufen; CH₂O-Gruppen).

Daten von 7-Hydroxymethyl-1-meththioxy-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 103:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.03 (q; CH₃), 16.11 (q; SCH₃), 24.69 (s; C-6?), 25.26 (d; C-5), 31.44 (t; C-3), 32.29 (d; C-4), 38.62 (d; C-2), 41.07 (s; C-7?), 43.43 (s; C-1?), 59.49 (t; CH₂OH).

Daten von 1-Hydroxymethyl-2-meththioxy-5-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 102:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 12.36 (q; CH₃), 15.36 (q; SCH₃), 20.57 (d), 25.84 (d), 29.41 (d), 36.44 (t; C-3), 59.49 (CH₂OH). Die fehlenden Signale für C-1, C-2 und C-5 sind im vorliegenden Spektrum nicht eindeutig erkennbar.

Isomerisierung mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** in Chloroform ergab nach Destillation (Bad bis 100°C; 10⁻⁵ mbar) 250 mg (77%) eines Gemisches von 2-Hydroxymethyl-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **A**, 6-Hydroxymethyl-2-meththioxy-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien und 2-Hydroxymethyl-1-meththioxy-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.

IR (Film): 3371, 3061, 2964, 2932, 2885, 1437, 996 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.79 (s; 3H, CH₃), 2.15 (m; 2H, 7-H), 2.20 (s; 3H, SCH₃), 3.18 bis 3.60 (Signalhaufen; 1-H und 4-H), 4.18 (m; 2H, CH₂O), 6.00 (d, J = 3.0 Hz; 3-H des Isomeren **A**), 6.75 (m; 2H, 5-H und 6-H).

MS (70 eV; 120°C): m/e = 182 (M⁺, 10%), 164 (19), 136 (N⁺ von **M-21**, 38%), 105 (57), 91 (62), 66 (100).

Daten von 6-Hydroxymethyl-2-meththioxy-5-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.30 (q; CH₃), 15.36 (q; SCH₃), 55.85 und 56.61 (2d; C-1 und C-4), 58.43 (t; CH₂OH), 68.18 (t; C-7), 126.85 (d; C-3), 143.60, 148.48 und 153.69 (3s; C-2, C-5 und C-6).

Daten von 2-Hydroxymethyl-1-meththioxy-3-methyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 12.69$ (q; CH_3), 14.84 (q; SCH_3), 53.98 (d; C-4), 56.79 (t; CH_2OH), 62.00 (?s; C-1), 74.36 (t; C-7), 142.54 und 144.87 (2d; C-5 und C-6), 145.39 (?) und 151.05 (2s; C-2 und C-3).

9.1.5. Mit LDA in Gegenwart von Dienen

a) Zu 32.0 mmol LDA in 20 ml THF und 3.0 ml (30.0 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien¹¹² wurde bei 50°C die Lösung von 540 mg (2.51 mmol) 1-Brom-7-hydroxy-methyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **M-5** in 10 ml THF und 3.0 ml (30.0 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien getropft. Nach 2 h bei ca. 55°C wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mit Wasser aufgearbeitet. Nach Trocknen der organischen Phase über Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. wurde destilliert. Bei $60-80^\circ\text{C}/10^{-5}$ mbar gingen 320 mg eines komplizierten Gemischs über. Darin konnten dimeres Spiroheptadien sowie Derivate von Diisopropylamino-quadricyclanen unbekannter Konstitution erkannt werden. Auf Diels-Alder-Addukte von Dehydroquadricyclanen gab es keine Hinweise.

Daten der Diisopropylaminoverbindungen (soweit eindeutig):

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 1.01$ (d, $J = 7.0$ Hz; 6H , $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 1.30 (s; 3H , CH_3).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 20.69$ (q; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 48.79 (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 48.92 (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ eines Isomeren).

b) Analoges Vorgehen mit 2,5-Dimethylfuran erbrachte ebenfalls keine Hinweise auf die gesuchten Diels-Alder-Addukte.

c) Wurde statt LDA LTMP verwendet, so ergab sich beim Einsatz von Spiro[2.4]hepta-4,6-dien bzw. 2,5-Dimethylfuran ebenfalls kein Hinweis auf Diels-Alder-Addukte.

9.1.6. Vergleichsversuch: Hemiaminal-Bildung aus 1-Morpholino-cyclohexen 89 und Natriummethanolat

787 mg (34.2 mmol) Natrium wurden in 50 ml Methanol aufgelöst und dazu 5.93 g (35.4 mmol) 1-Morpholino-cyclohexen 89 in 70 ml Methanol zugetropft. Nach 24stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz i. Vak. eingengt und destilliert. Zwischen 80 und 90°C/10⁻² Torr gingen 4.05 g eines 2:1-Gemisches von Edukt 89 und 1-Methoxy-1-morpholino-cyclohexan 90 über. Letzteres zerfiel langsam wieder in 1-Morpholino-cyclohexen und Methanol.

Signale des Hemiaminals, soweit erkennbar:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.38 (m; 2H), 3.43 (s; 3H, OCH₃).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 22.63 (t; C-2 bzw. C-6 oder C-3 bzw. C-5), 26.23 (C-4), 29.74 (t; C-2 bzw. C-6 oder C-3 bzw. C-5), 45.59 (t; C-2' bzw. C-5'), 46.83 (q; OCH₃), 67.73 (t; C-3' bzw. C-5'), 88.53 (s; C-1).

MS (70 eV, 95°C): Nur die Signale von 1-Morpholino-cyclohexen (m/e = 167) und von Methanol (m/e = 32) zu erkennen.

9.2. Eliminierungsversuche am 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl- bzw. 2-Brom-1-methoxymethyl-5-methyl-quadracyclan 107 bzw. 108

9.2.1. Mit Lithiumaziridid

a) in THF: Eine Lösung von 32 mmol Lithiumaziridid in 20 ml THF wurde auf 65°C erhitzt. Dazu wurde rasch die Lösung von 1.09 g (4.76 mmol) 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 107 (mit seinem Isomer 108) getropft und weitere 2 h bei etwa 70°C gehalten. Nach Zusatz von 10 ml Wasser trennte man die organische Phase ab, wusch die wäßrige Phase einmal mit etwa 20 ml Ether und trocknete die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat. Nach Entfernung des Lösungsmittels i. Vak. destillierte bei einer Ölbadtemp. von 50-70°C und 10⁻³ mbar 720 mg (3.14 mmol, 66%) kaum verändertes Edukt über. Lediglich anfänglich vorhandene Verunreinigungen an Norbornadienen waren zugunsten anderer, nicht identifizierter Verbindungen verschwunden.

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum von 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan mit anderen Verunreinigungen als vor dem Versuch.

b) in Dimethoxyethan: Zu 32 mmol Lithiumaziridid in 20 ml Dimethoxyethan wurde bei einer Badtemp. von 95°C rasch die Lösung von 1.13 g (4.93 mmol) 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 107 in 20 ml Dimethoxyethan getropft und 2 h unter Rückfluß gekocht. Nach Aufarbeitung analog zu a) erhielt man 720 mg (3.14 mmol, 64%) Edukt mit analogen Veränderungen wie bei a).

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum wie bei a).

9.2.2. Mit Lithiumdimethylamid

In eine Lösung von 80.0 mmol n-BuLi in 50 ml Hexan wurden etwa 7 ml (ca. 110 mmol) Dimethylamin einkondensiert. Anschließend wurde das Hexan i. Vak. entfernt und der Rückstand in 50 ml THF aufgenommen. Die so erhaltene Lösung wurde auf etwa 65°C erhitzt und dazu die Lösung von 2.30 g (10.0 mmol) 1-Brom-7-methoxymethyl-6-methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 107 (mit dem Isomer 108 verunreinigt) in 20 ml THF getropft. Der Ansatz wurde noch 2 h bei ca. 70°C gehalten und dann mit 20 ml Wasser versetzt. Die THF-Phase wurde abgetrennt und die wäßrige Phase einmal mit Ether gewaschen. Die vereinigten Phasen wurden kurz über Magnesiumsulfat getrocknet und dann i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde bei 10⁻³ mbar destilliert. Bei einer Ölbadtemp. zwischen 70 und 130°C gingen 1.65 g eines komplizierten Gemisches über. Dieses Gemisch wurde auf eine Kieselgelsäule (ø = 1.5 cm, l = 25 cm; Kieselgel 60 Merck) gebracht. Es wurde nacheinander mit Cyclohexan, Tetrachlormethan, Toluol, Methylenchlorid, Essigester und Methanol eluiert. Zumeist wurden in den einzelnen Fraktionen Nebenprodukte (zum Teil auch umgelagertes Material) isoliert, die nicht näher untersucht wurden. Aus den Essigesterfraktionen wurden 200 mg (1.12 mmol; 11%) endo(?)-6-Dimethylaminomethyl-5-methylenbicyclo[2.2.1]heptan-2-on 124 vom Sdp. 50°C/10⁻³ mbar isoliert. Dieses Produkt war noch etwas mit einer isomeren Verbindung verunreinigt.

IR (Film):	2972, 2946, 2886, 2819, 2768, 1748, 1665, 1457, 1264, 1161, 1147, 1043, 1023, 907, 889, 858, 733 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.80 (m; 3H, α -3-H, 7-H), 2.20 (m; 3H, α -3-H, CH_2NMe_2), 2.20 (s; 6H, $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 2.78 (m; 1H, 4-H), 2.84 (m; 1H, 6-H), 3.08 (m; 1H, 1-H), 4.87 und 5.05 (2m; je 1H, $=\text{CH}_2$).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 37.83 (t; C-3), 43.10 und 44.34 (2d; C-1 und C-4), 45.28 (t; CH_2NMe_2), 45.71 (q; $\text{N}(\text{CH}_3)_2$), 53.73 (d; C-6), 61.85 (t; C-7), 105.04 (t; $=\text{CH}_2$), 153.14 (s; C-5), 215.02 (s; C-2).
	Daten der isomeren Verbindung: u.a. δ = 108.86 (t), 153.60 (s), 216.60 (s).
MS (70 eV, 150 °C):	m/e = 179 (M^+ ; 2%), 91 (3), 58 (100).
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$	Ber. 179.13101
	Gef. 179.130
$\text{C}_{11}\text{H}_{17}\text{NO}$ (179.3)	Ber. C 73.70 H 9.56 N 7.81
	Gef. C 73.94 H 9.62 N 7.88

9.3. Eliminierungsversuche an 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadracyclan B-6

9.3.1. Mit Lithiumaziridid

Zu 16.0 mmol Lithiumaziridid in 10 ml THF wurde die Lösung von 502 mg (2.50 mmol) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo(3.2.0.0.2⁷.0⁴.0⁴)heptan B-6 in 5 ml THF getropft. Nach einer h bei Raumtemp. wurde wäßrig aufgearbeitet und nur Edukt reisoliert. Auch mehrstündiges Rückflußkochen änderte an dem Ergebnis nichts.

9.3.2. Mit LDA in Gegenwart von Anthracen

Eine Lösung von 17.2 mmol LDA in 10 ml THF und eine Lösung von 945 mg (4.70 mmol) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo(3.2.0.0.2⁷.0⁴.0⁴)heptan B-6 in 10 ml THF wurden gleichzeitig zu einer siedenden Lösung von 553 mg (3.10 mmol) Anthracen in 5 ml THF getropft. Nach einer h wurde abgekühlt und mit 10 ml Wasser versetzt. Nach Abtrennung der organischen Phase, deren Trocknung über Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. sind im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Rohprodukts keine Signale zu erkennen, die auf ein Propellan hinweisen.

9.3.3. Mit LTMP in Gegenwart von Dimethylfuran

Eine Lösung von 20.0 mmol Lithium-2,2,6,6-tetramethylpiperidid in 10 ml THF und eine Lösung von 1.05 g (5.22 mmol) 1-Brom-5-hydroxymethyl-tetracyclo-[3.2.0.0.2⁷.7.0⁴.6]heptan B-6 in 3 ml THF wurden gleichzeitig zu einer siedenden Lösung von 1.44 g (15.0 mmol) 2,5-Dimethylfuran in 10 ml THF getropft. Nach einer h wurde der Ansatz abgekühlt und mit 10 ml 2N Natronlauge versetzt. Nach Abtrennung der organischen Phase, deren Trocknung über Magnesiumsulfat und Einengen i. Vak. sind im ¹H-NMR-Spektrum sowohl des Rohprodukts als auch des Destillats (50-55°C/10⁻³Torr) keine Signale zu erkennen, die auf ein Propellan hinweisen.

9.4. Eliminierungsversuch am Dinitrobenzoats 122 des 1-Brom-5-hydroxymethyl-quadracyclans

Zu 790 mg (2.00 mmol) 1-Brom-5-(3',5'-dinitrobenzoyloxymethyl)-tetracyclo-[3.2.0.0.2⁷.7.0⁴.6]heptan 122 in 50 ml Ether wurden bei -78°C 20.0 mmol t-BuLi in 12.5 ml Pentan binnen 10 min zugetropft. Beim Erwärmen des Ansatzes auf Raumtemp. färbte sich der Ansatz dunkel. Anschließend hydrolysierte man unter Eiskühlung. Vor und nach Destillation der organischen Phase konnten eindeutig nur Produkte des Halogenmetallaustausches festgestellt werden (identische Spektren wie bei der Umsetzung von t-BuLi mit 2-Brom-3-chlor-tetracyclo-[3.2.0.0.2⁷.7.0⁴.6]heptan siehe 13.1.2.g)). über den Verbleib des Quadracyclan-Materials konnte keine Aussage gewonnen werden.

MS (70 eV; 155°C): m/e = 120 (12%), 91 (32), 66 (25), 57 (100), 57 (100).

9.5. Eliminierungsversuch am Gemisch 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-trimethylsilyl- und 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-quadracyclan S-5 und S-70

Zu 32 mmol Lithiumaziridid in 30 ml THF wurde bei 60°C die Lösung von 1.00 g (3.66 mmol) des Gemischs der isomeren Brom-1-hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo-[3.2.0.0.2⁷.7.0⁴.6]heptane S-5 und S-70 in 10 ml THF getropft. Nach 150 min Rückflußkochen wurde auf Raumtemp. abgekühlt und mit 10 ml Wasser versetzt. Die organische Phase wurde abgetrennt und die wäßrige einmal mit 20 ml Ether gewaschen. Die vereinigten organischen Phasen wurden kurz über Magnesium-

siumsulfat getrocknet und i. Vak eingeengt. Der Rückstand ergab zwischen 80 und 150°C bei 10⁻⁵ mbar 640 mg eines nicht geklärten Gemisches.

¹H-NMR (CDCl₃): u.a. δ = 0.0 (2s; zwei verschiedene Si(CH₃)₃-gruppen).
¹³C-NMR (CDCl₃): u.a. δ = -1.99 und -1.63 (q; zwei verschiedene Si(CH₃)₃-gruppen), 59.46 (t), 60.55 (t), 62.34 (t), 62.64 (t), 62.76 (t).

Nachdem die Isomerisierung dieses Gemisches mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** erfolglos blieb, erbrachte die Chromatographie an Kieselgel (Ø = 1.5 cm, l = 20 cm, Kieselgel 60 Merck) nach Elution mit Dichlormethan und Essigester bei der Verwendung von Methanol als Elutionsmittel 110 mg (467 μmol; 13%) 2-(1'-Aziridiny)-1-hydroxymethyl-5-trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **106** vom Sdp. ca. 70°C/10⁻⁵ mbar, möglicherweise mit 3-Hydroxymethyl-2-trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-5-on verunreinigt.

IR (Film): 3410, 3050, 2954, 2861, 1739, 1247, 1023, 838 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.00 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.16-1.93 (Signalhaufen; 7H), 2.00 (m; 2H, 3-H), 4.00 (m; 2H, CH₂OH).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -1.78 (q; Si(CH₃)₃), 18.6 (s), 20.27 (d), 22.24 (d), 25.51 (t), 25.66 (t), 26.20 (d), 26.20 (s), 29.93 (t), 33.26 (s), 60.13 (t).
 MS (70 eV, 25°C): m/e = 235 (M⁺, 5%), 107 (59), 75 (79), 73 (100).
 C₁₃H₂₂NO²Si Ber. 235.13924
 Gef. 235.132

Mögliche Ketonsignale:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.02 (q), 219.09.

Die Isomerisierung mit Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** ging äußerst schlecht. Nur wenige neue Signale von 1-(1'-Aziridiny)-2-hydroxymethyl-3-trimethylsilyl-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien waren zu erkennen:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 4.48 (m; 2H, CH₂OH), 6.70 (m; 2H, 5-H und 6-H).

10. Versuche auf dem Weg zum 1,5-Dehydroquadricyclan 4b

10.1. Zersetzungsreaktionen von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149

10.1.1. Thermolyse von 149 in der Gasphase

In einem Ölbad wurden 100 mg (617 μmol) Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149 langsam erhitzt. Die entstehenden Gase wurden bei 10^{-6}mbar durch einen Thermolyseofen geleitet. Die Thermolyseprodukte wurden mit einer auf -78°C gekühlten Falle aufgefangen. Das eingesetzte Anhydrid zersetzte sich bei Badtemp. von 85 bis 95°C in einer kleinen Explosion (dabei Druckanstieg auf mindestens 10^{-6}mbar).

a) Thermolyseofen auf 170°C : In der Kühlfalle ist ausschließlich Bicyclo[2.2.1]-hepta-2,5-dien-2,3-dicarbonsäure 154 im $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) nachweisbar (etwa 15 mg, ca. 15%).

b) Thermolyseofen auf 570°C : Im Kolben befand sich nach der "Explosion" ein Rückstand von 83 mg. In der Kühlfalle ergab sich im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum folgendes Bild:

$^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = 1.96, 3.36, 6.10, 6.64$.

10.1.2. Thermolyse von 149 in Lösung

48 mg (296 μmol) Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149 wurden in 5 ml Mesitylen bis zum Rückflußkochen erhitzt. Bei ca. 110°C beginnt ein weißer Feststoff auszuflocken. In der Lösung ist im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum kaum ein Signal festzustellen außer eines bei $\delta = 5.93$.

Der Feststoff zeichnet sich durch folgende Daten aus:

IR (KBr): $3410, 1718, 1230\text{ cm}^{-1}$.

Elementaranalyse: C 58.28 H 4.71.

10.1.3. Photolyse von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149 in Gegenwart von Anthracen

56 mg (345 μ mol) Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrid 149 und 111 mg (623 μ mol) Anthracen wurden in 50 ml Benzol gelöst und über Nacht bestrahlt. Der Ansatz wurde von polymeren Produkten abfiltriert und i. Vak. eingeeengt. Im $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6) (sattgelbe Lösung) sind nur Edukte nachweisbar.

10.2. Abbaureaktionen von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27 mit dem Ziel von 1-Halogen-5-trimethylsilyl-quadricyclanen 150

10.2.1. Hunsdiecker-Abbau

10.2.1.1. Silbersalz der 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27

1.68 g (8.07 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,6]heptan-1-carbonsäure und 453 mg (8.07 mmol) Ätzkali wurden in 50 ml Wasser und 10 ml Ethanol aufgelöst und mit einer Lösung von 1.38 g (8.12 mmol) Silbernitrat in 25 ml Wasser vereinigt. Der braune Niederschlag wurde abgenutscht, mit Ethanol und Ether gewaschen und bei 10 $^{-3}$ Torr bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 1.79 g (5.68 mmol, 70%) des Silbersalzes der 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,6]heptan-1-carbonsäure.

$\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{AgO}_2\text{Si}$ (315.2) Ber. C 41.92 H 4.80

Gef. C 41.96 H 4.70

10.2.1.2. Hunsdiecker-Abbau

1.75 g (5.55 mmol) Silbersalz der 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0 2,7 .0 4,6]heptan-1-carbonsäure wurden in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff suspendiert und mit der Lösung von 0.3 ml (5.55 mmol) Brom in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Der Ansatz wurde eine h unter Rückfluß erhitzt (CO_2 -Entwicklung), anschließend filtriert und das Filtrat i. Vak. eingeeengt. Bei der Destillation des Rückstands erhielt man bei ca. 120 $^\circ\text{C}/10^{-3}$ Torr 57 mg eines 3,3,5-trisubstituierten 2-Trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0 2,5]heptanderivats.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.85 (m; 2H, 1-H, 6-H), 1.95 (m; 2H, 7-H), 2.66 (m; 1H, 4-H), 4.70 (dd, J = 2.0 Hz, J = 2.0 Hz; 1H, 5-H).

MS (20 eV, 150°C): m/e = 436, 411, 390, 346, 325, 286, 280, 271, 265, 249, ...
147, 75, 73, 76.

10.2.2. Kochi-Abbau

250 mg (1.20 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure S-27 und 955 mg (7.15 mmol) N-Chlorsuccinimid wurden in 8.0 ml Dimethylformamid und 1.0 ml Eisessig aufgenommen und entgast. Dazu wurden 525 mg (1.16 mmol) Bleitetraacetat gegeben. Der Ansatz wurde erneut entgast und dann 15 min auf 65°C unter Rückfluß erhitzt (CO₂-Entwicklung). Nach Zusatz von 20 ml Wasser wurde mit Pentan extrahiert. Nach Waschen der organischen Phase mit SodaaLösung wurde destilliert. Bei 90°C/10⁻²Torr geht ein stark DMF-haltiges Produkt über, dessen Hauptkomponente eine trimethylsilylhaltige Verbindung ist.

MS (18 eV, 100°C): m/e = 214 (M⁺?, 1%), 179 (9), 73 (100).

10.2.3. Decarboxylierende Iodierung⁶⁵⁾

Unter Stickstoffatmosphäre wurde bei 0°C zu einer Suspension von 7.95 g (17.5 mmol) Quecksilber(II)iodid in 25 ml 1,1,2-Trichlor-1,2,2-trifluorethan (Freon 113) 3.80 g (35.0 mmol) tert-Butyl-hypochlorit getropft. Nach einer h Rühren unter Eiskühlung wurde vom entstandenen Quecksilber(II)chlorid abfiltriert. Die so erhaltene Lösung von tert-Butyl-hypiodit wurde zu einer Lösung von 1.46 g (7.01 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan-1-carbonsäure S-27 in 5 ml Freon 113 gegeben. Die Lösung wurde bei 40°C bis zum Ende der CO₂-Entwicklung bestrahlt. Die violette Lösung wurde mit Natriumthiosulfat- und mit Bicarbonatlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.09 (s; 9H, SiMe₃), 1.85 (m; 2H), 1.95 (m; 2H), 2.66 (m; 1H), 4.70 (dd, J = 2.0 Hz, J = 2.0 Hz; 1H).

10.3. Elektrolysen von Quadricyclan-1-carbonsäuren

10.3.1. Von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27

1.00 g (4.80 mmol) 5-Trimethylsilyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure S-27 und 270 mg (4.82 mmol) Kaliumhydroxid wurden in 80 ml Methanol aufgelöst und zwischen einer Platin-Spirale als Kathode und einem Platin-Netz als Anode drei Stunden bei 0°C, einer Spannung von 12 V und einer Stromstärke von 200 mA elektrolysiert. Die so erhaltene Lösung wurde i. Vak. vom Methanol befreit. Der Rückstand wurde in Wasser aufgenommen und ausgeethert. Die organische Phase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und destilliert. Bei 100-150°C/10⁻³Torr gingen 425 mg eines Produktgemisches über, welches gemäß GC/MS zu 37.6 % aus 5-Methoxy-2-Trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on 159b, zu 32.0 % aus 3,3,5-Trimethoxy-2-trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan 159a, zu 9.5 % aus unverbrauchtem Edukt S-27, zu 8.1 % aus einem Produkt der Masse 238, zu 2.5 % aus einem Produkt der Masse 300 sowie einer Vielzahl weiterer Produkte mit Gewichtsanteilen 2 % bestand.

Daten der Verbindungen:

a) des Gemisches:

IR (Film): 2954, 2899, 1746, 1674, 1250, 845 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.05 (s; ≈ 9H), 1.16 (t, ³J = 7 Hz, ≈ 1H), 1.38-2.25 (Signalhaufen, zentriert bei 1.40, 1.50, 1.65, 1.80, 1.90, 2.04, 2.13 und 2.20; ≈ 6H), 3.15, 3.20 und 3.30 (3 s; ≈ 5H), 3.45 und 3.80 (2 m; ≈ 1H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.42 (q), -1.96 (q), -1.84 (q), -0.54 (q), 14.39 (s), 15.15 (d), 17.15 (d), 18.82 (s), 21.21 (d), 23.24 (d), 23.87 (s), 25.24 (d), 26.42 (d), 26.66 (t), 27.75 (t), 28.33 (d), 29.05 (d), 29.69 (d), 31.42 (d), 31.96 (d), 36.11 (d), 39.08 (d), 43.23 (d), 44.86 (d oder eventuell q), 49.74 (q), 50.68 (q), 56.49 (q), 65.70 (t), 79.87 (d), 82.79 (d), 113.98 (s), 178.92 (s), 211.27 (s).

MS (70 eV, 150°C): m/e = 300, 269, 256, 241, 225 (95%), 210, 195, 183, 178, 105, 89, 73 (100), 66.

b) der Einzelsubstanzen (soweit aus den Spektren erhältlich):

ba) von 5-Methoxy-2-Trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on 159b:

IR (Film): 1746 cm⁻¹.

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.42 (q; Si(CH₃)₃), 18.82 (s; C-2), 25.24 (d; C-1), 27.75 (t; C-7), 29.69 (d; C-6), 43.23 (d; C-4), 56.49 (q; OCH₃), 79.87 (d; C-5), 211.27 (s; C-3).

GC/MS (70 eV): m/e = 210 (M⁺, 3%), 195 (18), 121 (13), 106 (29), 105 (37), 91 (11), 89 (48), 75 (17), 73 (100), 59 (22), 45 (24), 43 (12).

bb) von 3,3,5-Trimethoxy-2-trimethylsilyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan 159a:

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -0.54 (q; Si(CH₃)₃), 21.21 (d; C-1), 23.24 (d; C-6), 23.87 (s; C-2), 26.66 (t; C-7), 39.08 (d; C-4), 49.74 und 50.68 (2q; CH₃OCOCH₃), 56.49 (q; OCH₃), 82.79 (d; C-5), 113.98 (d; C-3).

GC/MS (70 eV): m/e = 256 (M⁺, 2%), 226 (24), 225 (100), 183 (18), 178 (27), 121 (14), 106 (22), 105 (33), 91 (10), 89 (62), 77 (12), 73 (69), 66 (?), 59 (45), 45 (29), 43 (11).

bc) Vom Produkt der Masse 238:

GC/MS (70 eV): m/e = 238 (M⁺, 0.5%), 223 (67), 147 (50), 117 (38), 89 (42), 75 (23), 73 (100), 66 (30), 59 (30), 45 (28).

bd) Vom Produkt der Masse 300:

GC/MS (70 eV): m/e = 300 (M⁺, 3%), 225 (100), 178 (28), 121 (24), 106 (23), 89 (38), 73 (47), 59 (34).

c) 2,4-Dinitrophenylhydrazon von 5-Methoxy-2-Trimethylsilyl-tricyclo-[2.2.1.0^{2,6}]heptan-3-on 163:

Die Synthese erfolgte gemäß Organikum¹¹²¹, man erhielt in 8% Ausbeute (bezüglich 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-1-carbonsäure S-27) orangefarbene Kristalle vom Schmp. 193-194°C.

IR (KBr): 3165, 3110, 2950, 1653, 1619, 1336 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.14 (s; 9H, Si(CH₃)₃), 1.78 (m; 1H, 1-H), 2.02 (m; 2H, 7-H), 2.20 (m; 1H, 6-H), 3.00 (m; 1H, 4-H), 3.34 (s; 3H, OCH₃), 3.70 (m; 1H, 5-H), 7.71 (d, ³J = 10 Hz; 1H, 6'-H), 8.18 (dd, ³J = 10 Hz, ⁴J = 2.5 Hz; 1H, 5'-H), 9.08 (d, ⁴J = 2.5 Hz; 1H, 3'-H), 10.95 (br.s; 1H, NH).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = -2.15 (q; Si(CH₃)₃), 19.26 (s; C-2), 24.14 (d; C-1), 27.93 (d; C-6), 30.08 (t; C-7), 34.71 (d; C-4), 57.10 (q; OCH₃), 82.51 (d; C-5), 115.83 (d; C-6'), 123.61 (d; C-5'), 128.49 (s; C-2'), 130.06 (d; C-3'), 137.24 (s; C-4'), 144.96 (s; C-1'), 168.59 (s; C-3).

MS (70 eV, 130°C): m/e = 390 (M⁺, 100%), 73 (90).

C₁₇H₂₃N₄O₅Si (390.4) Ber. C 52.29 H 5.68 N 14.35

Gef. C 52.26 H 5.54 N 14.33

10.3.2. Von 5-Methyl-quadricyclan-1-carbonsäure M-27

608 mg (4.05 mmol) 5-Methyl-tetracyclo[3.2.0.0^{2,4}.0^{4,6}]heptan-1-carbonsäure M-27 und 90 mg (2.25 mmol) Ätznatron wurden in 25 ml Methanol gelöst und zwischen einer Platin-Spirale als Kathode und einem Platin-Netz als Anode bei einer Spannung von 20 V und einem Stromfluß von 150 mA 135 min elektrolysiert. Von der gelben Reaktionslösung wurde das Methanol i. Vak. entfernt und der Rückstand wäßrig/etherisch aufgearbeitet. Bei ca. 80°C/10⁻² Torr gingen 186 mg einer Flüssigkeit über, die zum größten Teil aus 3,3,5-Trimethoxy-2-methyl-tricyclo[2.2.1.0^{2,6}]heptan bestand.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.21 (s; 3H, CH₃), 1.35-2.23 (Signalhaufen; 5H), 3.21, 3.29 und 3.38 (3s; 9H, OCH₃), 3.79 (m; 1H, 5-H).

10.3.3. Von Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure

180 mg (1.00 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-1,5-dicarbonsäure C-27 und 47 mg (838 µmol) Kaliumhydroxid wurden in 50 ml Methanol gelöst und zwischen einer spiralförmigen Platin-Kathode und einer netzförmigen Platin-Anode bei einer Spannung von 20 V und einer Stromstärke von 100 mA 60 min lang elektrolysiert. Nach Entfernung des Methanols i. Vak. und wäßrig/etherischer Aufarbeitung waren im ¹H-NMR keine definierten Verbindungen zu erkennen.

11. Synthese von 2-Brom-quadricyclan-3-ol

11.1 Kharash-Sosnovsky-Oxidation von Norbornadien 36

11.1.1. Mit Dibenzoylperoxid

Die Umsetzung zu 7-Benzoyloxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien 164 gelingt gemäß Literatur⁷¹³.

11.1.1. Mit tert-Butyl-benzoesäure-perester

Die Literaturvorschrift¹¹³³ wurde geändert!

149 g (1.62 mmol) Norbornadien 36 und 325 mg (2.27 mmol) Kupfer(I)bromid wurden in 500 ml Benzol gelöst und in einem leichtem Stickstoffstrom zum Rückflußkochen erhitzt. Zu der kochenden Lösung wurden binnen einer h 123 g (633 mmol) Benzoesäure-tert-butyl-perester in 100 ml Benzol getropft. Man kochte den Ansatz noch eine h am Rückfluß und ließ ihn dann langsam im Ölbad über Nacht auf Raumtemp. abkühlen (Unbedingt diese Zeiten einhalten! Bei kürzeren Nachkochzeiten ereigneten sich bei der abschließenden Destillation stark exotherme Peroxidzersetzen!!). Unter gutem Rühren tropfte man 500 ml 2 N Sodalösung zu. Nach dem Abtrennen der gelben organischen Phase von der blauen wäßrigen Phase wurde die wäßrige Phase noch einmal mit 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Im IR-Spektrum kann hier auf Abwesenheit von Perester getestet werden, die Absorption bei 1758 cm⁻¹ sollte nicht zu

erkennen sein (Der Perester hat darüber hinaus noch Absorptionen bei 2984, 1236 und 705 cm^{-1}). Der Rückstand wurde hinter einer Sicherheitsschutzscheibe fraktioniert. Nach viel Vorlauf destillierten bei 81-85°C/20 Torr 26.8-29.4 g (163-179 mmol; 26-28%) 7-*tert*-butoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **169** über.

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.11 (s; 9H; $\text{C}(\text{CH}_3)_3$), 3.36 (m; 2H, 1-H, 4-H), 3.76 (m; 1H, 7-H), 6.55 (m; 4H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H).

11.2. Derivatisierung der erhaltenen 7-substituierten Norbornadiene

11.2.1. 7-Hydroxy-norbornadien **165**

Die Umwandlung von 7-Benzoyloxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **164** in 7-Hydroxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **165** gelingt gemäß Literatur¹¹.

11.2.2. 7-Acetoxy-norbornadien **167**

11.2.2.1 aus 7-*tert*-Butoxy-norbornadien **169**

15.0 g (91.4 mmol) 7-*tert*-Butoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **169** und 30.0 ml (320 mmol) Acetanhydrid wurden in 150 ml Eisessig gelöst und 30 min sich selbst überlassen. Danach wurde der Ansatz auf 0°C abgekühlt und 20.3 g (141 mmol) eisgekühlte 70proz. Perchlorsäure unter schnellem Rühren rasch zugegeben. Nach exakt 60 s wurde der gesamte Ansatz in 500 ml Eiswasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit Sodalösung neutralisiert und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach Entfernung des Lösungsmittel i. Vak. wurde der Rückstand fraktioniert. Bei 75-77°C/15 Torr gingen 9.35-10.9 g (62.3-72.6 mmol, 68-79%) 7-Acetoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **167**^{11,12} als fruchtig riechende farblose Flüssigkeit über.

Bei einer Verdreifachung des Ansatzes erhielt man 28.0-31.2 g (186-208 mmol, 68-76%) 7-Acetoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **167**.

¹H-NMR (CDCl_3): δ = 1.91 (s; 3H, CH_3), 3.54 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.50 (m; 1H, 7-H), 6.48 (m; 2H, 2-H, 3-H), 6.61 (m; 2H, 5-H, 6-H).

Als Nebenprodukte können bei dieser Reaktion (insbesondere bei mangelhafter Kühlung oder zu langer Reaktionszeit) 3,7-Diacetato-tricyclo(2.2.1.0^{2,7})heptane und im untergeordneten Rahmen 2,7-Diacetato-bicyclo(2.2.1)hept-5-ene entstehen. In den vorliegenden Spektren (¹H-NMR; ¹³C-NMR und IR) waren Signale für alle denkbaren 4 Norbornene und 3 Nortricyclane zu sehen. Eine Zuordnung der Signale und eine Bestimmung der Isomerenverhältnisse wurde nicht durchgeführt.

11.2.2.2. aus 7-Hydroxy-norbornadien 165

10.8 (99.9 mmol) Bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien-7-ol 165, 10.2 g (99.9 mmol) Acetanhydrid und 9.50 g (120 mmol) Pyridin wurden vereinigt und 3 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Erkalten wurde der Ansatz auf Eiswasser gegossen und mit Methylenchlorid extrahiert. Die organische Phase wurde mit 2 N Salzsäure pyridinfrei gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem das Lösungsmittel i. Vak. entfernt worden war, wurde der Rückstand fraktioniert. Bei 76-78°C/15Torr gingen 10.3 g (68.6 mmol, 69%) 7-Acetoxy-bicyclo-(2.2.1)hepta-2,5-dien 167 über¹⁰⁾.

¹H-NMR (CDCl₃): siehe 11.2.2.1.)

11.3. Bestrahlungsversuche 7-substituierter Norbornadiene

11.3.1. Norbornadien-7-ol 165

Bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien-7-ol 165 wurde unter verschiedenen Bedingungen bestrahlt:

- In Ether mit Quecksilberhochdruckbrenner durch Quarzfilter ohne Sensibilisator: Kaum Umsatz nachweisbar.
- In Ether mit Quecksilberhochdruckbrenner durch Quarzfilter mit Aceton als Sensibilisator: Kaum Umsatz nachweisbar.
- In Ether mit Quecksilberhochdruckbrenner durch Quarzfilter mit Benzophenon als Sensibilisator: Kein Umsatz nachweisbar.
- In Ether mit Quecksilberniederdruckbrenner durch Quarzfilter ohne Sensibilisator: Kein Umsatz nachweisbar.

- e) In Ether mit Quecksilberhochdruckbrenner durch Solidexfilter ohne Sensibilisator: Kein Umsatz nachweisbar.
- f) In Aceton mit Quecksilberhochdruckbrenner durch Quarzfilter mit Aceton als Sensibilisator: Kein Umsatz nachweisbar, aber viele Nebenreaktionen.

11.3.2. 7-Benzoyloxy-norbornadien 164

7-Benzoyloxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **164** wurde in Ether gelöst und bestrahlt. Es konnte kein Umsatz festgestellt werden.

11.3.3 7-Acetoxy-norbornadien 167

9.35 g (62.3 mmol) 7-Acetoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **167** wurden in 100 ml Ether gelöst und ca. 2 Tage bestrahlt. Nach NMR-Kontrolle auf vollständigen Umsatz wurde der Ansatz i. Vak. eingengt und destilliert. Bei 88-90°C/15 Torr gingen 7.87 g (52.4 mmol, 84%) 3-Acetoxy-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **168** über.

Für Reduktionen mit Lithiumaluminiumhydrid kann auch direkt die undestillierte Etherlösung eingesetzt werden.

IR (Film): 3076, 2955, 1735, 1376, 1381, 1275, 1258, 1236, 1033, 771 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.57 (m; 4H, 1-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.80 (m; 2H, 2-H, 4-H), 2.13 (s; 3H, CH₃), 5.59 (m; 1H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.66 und 16.05 (2d; C-1, C-5, C-6, C-7), 21.20 (q; CH₃), 25.72 (d; C-2, C-4), 88.17 (d; C-3), 171.38 (s; OCOCH₃).

11.4. Quadricyclan-3-ol 66

Zu 1.28 g (33.7 mmol) Lithiumaluminiumhydrid in 50 ml Ether wurde unter Eiskühlung die Lösung von 9.06 g (60.3 mmol) 3-Acetoxy-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan **168** in 25 ml Ether getropft. Nachdem der Ansatz 30 min bei Raumtemp. gerührt worden war, wurden unter Eiskühlung 4.5 ml Wasser zuge-
tropft. Nach dem Ende der Wasserstoffentwicklung wurde der Aluminatnieder-

schlag abfiltriert. Das Filtrat wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingengt. Der Rückstand ergab bei 80°C/15 Torr 5.70 g (52.7 mmol; 88%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **66**.

Ausgehend von 45.0 g (274 mmol) 3-*tert*-Butoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **169** erhielt man nach Umwandlung in 3-Acetoxy-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **167** und anschließender Reduktion der bestrahlten etherischen Lösung (auf die Destillation des Acetoxyquadricyclans kann verzichtet werden!) zwischen 12.8 und 15.2 g (118-141 mmol; 43-51%) 3-Hydroxy-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **66**.

IR (Film): 3331, 3072, 2933, 1235, 1087, 1045 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.43-1.58 (Signalhaufen; 4H, 1-H, 5-H, 6-H, 7-H), 1.75 (m; 2H, 2-H, 4-H), 4.83 (m; 1H, 3-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 14.96 und 15.45 (d; C-1, C-5, C-6 und C-7), 28.65 (d; C-2, C-4), 79.05 (d; C-3).

11.5. Metallierung von Quadricyclan-3-ol **66** und Aufarbeitung mit Dibromethan

Unter Eiskühlung wurde zu 96 mmol n-BuLi in 50 ml Ether die Lösung von 5.25 g (48.6 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **66** in 20 ml Ether getropft. Dabei fiel ein Feststoff aus, dessen Farbe langsam von Gelb über Grün nach Rot oder Braun ging. Nachdem der Ansatz über Nacht bei Raumtemp. gerührt worden war, wurde unter Eiskühlung vorsichtig 25.0 ml (290 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft und nach zwei h Rühren bei Raumtemp. wäbrig aufgearbeitet. Die organische Phase wurde kurz über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingengt und abschließend im Hochvakuum über eine 20-cm-Vigreux-Kolonne fraktioniert. Bei 51-55°C/10⁻⁵mbar gingen 6.78 g (36.3 mmol, 75%) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **9** über. Das Produkt bestand zu etwa 15% aus 1-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-*syn*-3-ol **172**. Das Produkt erstarrte gelegentlich bei längerer Lagerung bei -20°C zu einem Feststoff, der bei etwa 35°C schmolz. Das erhaltene Reaktionsgemisch zeigte Thermochromie: Oft destillierte es als orangerote bis rote Flüssigkeit, diese Farbe verschwand jedoch nach 24 h weitgehend.

IR (Film):	3355, 3080, 2940, 1224, 1091, 1056 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.45 (dt, J = 2.2 Hz, J = 4.9 Hz; 1H, 4-H), 1.63 bis 2.49 (Signalhaufen; 5H), 4.75 (m; 1H, 3-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 17.84, 20.08, 25.17 und 25.29 (d; C-1, C-5, C-6, C-7), 26.69 (d; C-4), 41.16 (s; C-2), 80.02 (d; C-3).
MS (20 eV, 90°C):	m/e = 185 ($\text{M}^+ - 1$; 7%), 107 (93), 79 (100).

Daten von 1-Brom-tetracyclo[3.2.0.0.2.7.0^{4,5}]heptan-syn-3-ol **172**:

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	u.a. δ = 4.85 (m; 1H, 3-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 15.57, 32.17 und 36.56 (d; C-5, C-6 und C-7), 24.75 und 28.44 (d; C-2 und C-4), 32.35 (s; C-1), 78.57 (d; C-3).

Isomerisierung von 1.00 g (5.35 g) des obigen Gemischs in 2.0 ml Deuteriochloroform mit einer Spatelspitze Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** führte über Nacht und abschließender Destillation bei 60-65°C/10⁻³ mmbar zu 780 mg (4.17 mmol, 78%) 1-Brom-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-7-ol **175**, welches zu etwa 15% aus 2-Brom-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-syn-7-ol **176** bestand.

IR (Film):	3403, 2994, 2961, 1398, 1312, 1204, 1162, 1114, 965, 736 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 3.11 (d, J = 13 Hz; OH), 3.48 (m; 2H, 1-H, 4-H), 3.94 (md, J = 13 Hz; 1H, 7-H), 6.60 (m; 4H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 54.37 (d; C-4), 69.70 (s; C-1), 106.80 (d; C-7), 137.69, 138.24, 140.97 und 142.87 (4d; C-2, C-3, C-5 und C-6).
$\text{C}_7\text{H}_7\text{BrO}$ (187.0)	Ber. C 44.95 H 3.77 Gef. C 46.53 H 4.13

Daten von 2-Brom-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien-syn-7-ol **176**:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 57.22 und 63.70 (2d; C-1 und C-4), 101.41 (d; C-7), 132.24 (s; C-2), 133.79, 137.48 und 136.36 (3d; C-3, C-5 und C-6).
--	---

12. Überführung der 3-Hydroxy-quadricyclane in die entsprechenden Chloride mit Hilfe der Appel-Reaktion

12.1. Quadricyclan-3-ol 66 und Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff

Zu 70.9 g (270 mmol) Triphenylphosphin wurden 11.0 g (102 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **66** gegeben und in 300 ml Tetrachlormethan aufgenommen. Der Ansatz wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt und anschließend vom Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Nach Entfernung des Tetrachlormethans i. Vak. wurde der Rückstand gründlich mit Pentan digeriert. Das Pentan wurde ebenfalls i. Vak. entfernt und der Rückstand bei 20 Torr destilliert. Bei 67-68°C gingen 7.01 g (55.4 mmol, 54%) 3-Chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164** über. Das Produkt enthielt Spuren 7-Chlor-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien. Die Substanz zersetzte sich bei der Elementaranalyse explosionsartig!

IR (Film):	3077, 2965, 1337, 1237, 775 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.56 bis 2.00 (Signalhaufen; 6H), 4.83 (m; 1H, 3-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 16.66 und 17.36 (2d; C-1, C-5, C-6 und C-7), 30.83 (d; C-2 und C-4), 66.06 (d; C-3).
MS (70 eV):	m/e = 126 (M ⁺ , 8%), 125 (10), 91 (100), 65 (30).
C ₇ H ₇ Cl (126.6)	Ber. C 66.42 H 5.57
	Gef. C 65.44 H 5.62

Daten von 7-Chlor-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 3.64 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.20 (m; 1H, 7-H), 6.61 und 6.75 (2m; je 2H, 2-H, 3-H und 5-H, 6-H).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	δ = 56.40 (d; C-1 und C-4), 85.78 (d; C-7), 138.18 und 141.57 (2d; C-2, C-3, C-5 und C-6).

12.2 2-Brom-quadricyclan-3-ol 9 und Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff

4.07 g (21.8 mmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **9** und 18.4 g (70.1 mmol) Triphenylphosphin wurden vereinigt und mit 250 ml Tetrachlormethan versetzt. Der Ansatz wurde über Nacht unter Rückfluß erhitzt und

anschließend vom Triphenylphosphinoxid abfiltriert. Das Filtrat wurde i. Vak. eingengt und mit Pentan extrahiert. Der Pentanextrakt wurde ebenfalls i. Vak. eingengt und destilliert. Bei 35-37°C/10⁻²Torr gingen 2.85 g (13.9 mmol, 64%) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** über. Das Produkt war mit etwa 20% 1-Brom-anti-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **177** verunreinigt.

IR (Film): 3076, 1223, 1092, 798 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.64 bis 2.23 (Signalhaufen; 5H), 4.79 (m; 1H, 3-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.26, 20.87, 26.35 und 27.23 (d; C-1, C-5, C-6 und C-7), 29.53 (d; C-4), 40.86 (s; C-2), 68.67 (d; C-3).
 MS (70 eV, 85°C): m/e = 204 (Isotopenmuster für BrCl, M⁺, 5%), 159 (Isotopenmuster für Br, 63), 125 (Isotopenmuster für Cl, 100).
 C₇H₆BrCl (205.5) Ber. C 40.92 H 2.94
 Gef. C 40.64 H 3.16

Daten von 1-Brom-anti-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **177**:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = ca.1.64 bis 2.53 (Signalhaufen; 5H), 4.89 (m; 1H, 3-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 17.02 (d), 26.35 (?d), 26.53 (d), 32.80 (s; C-1), 34.29 (d), 38.68 (d), 63.15 (d; C-3).

Isomerisierung von 500 mg (2.43 mmol) des obigen Gemisches mit einer Spatelspitze Di-μ-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** in 5 ml Tetrachlormethan über Nacht und abschließende Destillation führten zu 350 mg (1.70 mmol; 70%) 1-Brom-7-chlor-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien **196** vom Sdp. 45-50°C/10⁻¹Torr. Im Produkt befand sich etwas 2-Brom-anti-7-chlor-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien als Verunreinigung.

IR (Film): 3007, 1309, 1267, 1118, 978, 822, 807, 731, 647 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (m; 1H, 4-H), 4.30 (m; 1H, 7-H), 6.53 und 6.78 (2m; je 2H, 2-H, 3-H, 5-H und 6-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 54.97 (d; C-4), 68.67 (s; C-1), 92.38 (d; C-7), 138.45, 141.09, 141.66 und 145.63 (4d; C-2, C-3, C-5 und C-6).

MS (70 eV, 85°C): m/e = 204 (Isotopenmuster für BrCl, M⁺; 10%), 179 (Isotopenmuster für Br; 57), 125 (Isotopenmuster für Cl, 100).
 C₇H₈BrCl (205.5) Ber. C 40.92 H 2.94
 Gef. C 41.65 H 3.24

Daten von 2-Brom-anti-7-chlor-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.60 (m; 2H, 1-H, 4-H), 4.41 (m; 1H, 7-H), 6.63 (m; 3H, 3-H, 5-H und 6-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 57.70 und 63.61 (2d; C-1 und C-4), 84.42 (d; C-7), 133.67 (s; C-2), 136.91, 138.27 und 138.33 (3d; C-3, C-5 und C-6).

13. Eliminierungsversuche am 2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8 bzw. am 3-Chlor-quadricyclan 164

13.1. Eliminierungsversuche am 2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8

13.1.1. Umsetzung von 2-Brom-3-chlor-quadricyclan 8 mit Magnesium bzw. mit aktivierten Magnesium

a) Zu 250 mg (10.3 mmol) Magnesiumspänen in 5 ml Ether wurde die Lösung von 520 mg (2.53 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 8 in 10 ml Ether und 1.51 g (16 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien¹¹² getropft. Nach Zugabe von wenig 1,2-Dibromethan wurde 3 Stunden unter Rückfluß erhitzt. Es konnte keine Umsetzung festgestellt werden.

b) 500 mg (20.6 mmol) Magnesium und 515 mg (2.89 mmol) Anthracen in 10 ml THF wurden nach Zusatz einer Spur Iodmethan und 1,2-Dibromethan gerührt. Dabei färbte sich der Ansatz langsam grün. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. war orangegelbes Anthracen-magnesium ausgefallen¹¹⁴. Dazu tropfte man die Lösung von 205 mg (1.00 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan 8 in 5 ml THF. Dabei erwärmte sich der Ansatz leicht und er färbte sich schwarz. Nach 24 stdg. Rühren wurde wäßrig aufgearbeitet. Im Spektrum des eingengten Rohprodukts war nur Anthracen zu erkennen.

13.1.2. 2-Brom-3-chlorquadracyclan 8 und t-BuLi bei tiefen Temperaturen

Zu 535 mg (2.60 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** in 10 ml THF wurden bei -78°C 7.50 mmol t-BuLi in 5 ml Pentan getropft. Dabei trat eine sehr intensive Rotfärbung auf. Nach 20 minütigem Rühren wurden unter Trockeneiskühlung 5 ml Wasser zugesetzt. Nach dem Abtrennen von der wäßrigen Phase wurde die organische Phase kurz über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeengt und dann bei 10⁻⁵ mbar von polymeren Material abdestilliert. Man erhielt etwa 100 mg (ca. 790 µmol, 30 %) 3-Chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164**, welches durch Spektrenvergleich mit unabhängig synthetisiertem Material (siehe 12.1.) identifiziert wurde.

¹H-NMR (CDCl₃): Spektrum von 3-Chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164** mit Verunreinigungen von THF und nicht identifizierten Produkten des Halogenmetallaustausches und t-BuLi. Edukt war nicht nachzuweisen.

¹³C-NMR (CDCl₃): Spektrum von 3-Chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164** mit Verunreinigungen von THF und nicht identifizierten Produkten des Halogenmetallaustausches und t-BuLi. Edukt war nicht nachzuweisen.

13.1.3. 2-Brom-3-chlor-quadracyclan 8 und Organyllithiumverbindungen in Gegenwart verschiedener Abfänger

a) **Phenyllithium:** Aus 470 mg (3.00 mmol) und 4.5 mmol n-BuLi wurde bei -40°C in 20 ml Ether eine Phenyllithiumlösung hergestellt. Dazu wurde 205 mg (1.00 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** zugetropft. Wäßriges Aufarbeiten erbrachte keine Hinweise auf Phenylquadracyclane.

b) **n-BuLi und Lithiumthiophenolat:** Zu einer Lösung von 338 mg (2.92 mmol) Lithiumthiophenolat und 100 mg (487 µmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** in 23 ml THF wurden bei -40°C 3.2 mmol n-BuLi in 2 ml Hexan getropft. Nach Rührem über Nacht und wäßrigem Aufarbeiten waren weder im ¹H-NMR noch im MS Hinweise auf Thiophenylquadracyclane zu sehen.

c) t-BuLi und Spiro[2.4]hepta-4,6-dien: Zu 300 mg (1.44 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** und 1.12 g (14.4 mmol) Spiro[2.4]hepta-4,6-dien¹¹² in 40 ml THF/Hexan wurden unter Trockeneiskühlung 4.32 mmol t-BuLi in 2.7 ml Pentan zugetropft (rote Lösung). Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß wurde der Ansatz wäbrig aufgearbeitet. Ein Diels-Alder-Addukt war im ¹H-NMR nicht zu erkennen.

d) t-BuLi und Anthracen: Analog wie unter c) mit 510 mg (2.86 mmol) Anthracen. Kein Diels-Alder-Addukt erkennbar.

e) t-BuLi und 2,5-Diphenylisobenzofuran: Analog wie bei c) mit 780 mg (2.88 mmol) 2,5-Diphenylisobenzofuran. Auch hier war keine Diels-Alder-Addukt beobachtbar.

f) t-BuLi in 2,5-Dimethylfuran: 200 mg (973 µmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** wurden in 10 ml Dimethylfuran auf 60°C erwärmt; dazu wurde rasch die Lösung von 14.5 mmol t-BuLi in 9 ml Pentan getropft. Dabei verfärbte sich der Ansatz von Farblos über Rot nach Braun. Nach einer h bei 60°C wurden 10 ml Wasser zugetropft. Die organische Phase wurde abgetrennt, über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. HV-Destillation des Rückstands bei 10⁻³ Torr und Badtemp. bis 140°C erbrachte 100 mg eines komplizierten, möglicherweise alkinhaltigen Gemischs.

IR (Film): 3421 (?), 3308, 2960, 2118 (?), 1713, 1457, 1378, 1103 cm⁻¹.

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.84 bis 2.68 (Signalhaufen), Signale geringerer Intensität noch bei tieferem Feld bis in den Olefinbereich.

¹³C-NMR (C₆D₆): ca. 80 Signale, hauptsächlich im Aliphatenbereich.

MS (20 eV, 25°C): m/e = 308, 262, 252, 194 (eventuell mögliche M⁺).

g) t-BuLi: Zu 500 mg (2.43 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **8** in 20 ml Hexan wurde bei Raumtemp. die Lösung von 30.5 mmol t-BuLi in 18 ml Pentan getropft. Dabei fiel ein roter Niederschlag aus. Nach 15 min bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 10 ml Wasser aufgearbeitet. Nachdem i. Vak. eingeeengt worden war, ergab die Destillation bei 10⁻³ Torr und einer Badtemp.

bis 160°C wenig gelbes Öl. Weder Rohprodukt noch Destillat ließen sich mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** isomerisieren. Genauere Produktbestimmungen unterblieben.

Daten des Destillats:

¹H-NMR (C₆D₆): δ = 0.83 bis 1.30 (Signalhaufen), Signale geringerer Intensität auch noch im Olefinbereich.

h) n-BuLi: 900 mg (4.38 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **8** wurden in 10 ml Hexan gelöst und mit 32.0 mmol n-BuLi in 20 ml Hexan vereinigt. Dabei färbte sich der Ansatz über Rot nach Braun und es begann etwas (vermutlich Lithiumbromid bzw. Lithiumchlorid) auszufallen. Nach 20 min. Rühren bei Raumtemp. wurde wäßrig aufgearbeitet. Es konnten etwa 150 mg (1.01 mmol, 23%) verschiedene Butyl-cycloheptatriene(?) isoliert werden. In geringen Maß entstanden dabei auch Di-butyl-cycloheptatriene. Das Produkt zeigt mit Di- μ -chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I) **46** keine nennenswerten Veränderungen.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (m; ca. 4H), 1.10-1.65 (m; ca. 7H), 1.65-2.75 (m; ca. 4H), 4.90-6.70 (Signalhaufen; ca. 3H).

¹³C-NMR (CDCl₃): ca. 40 Signale zwischen δ = 13.5 und 49.0; ca. 35 Signale zwischen δ = 120.0 und 133.5.

MS (70 eV, 125°C): m/e = 204 (M⁺, 3%), 148 (M⁺, 9), 147 (23), 105 (27), 92 (27), 91 (100).

C₁₁H₁₆: Ber. 148.1252
Gef. 148.127

13.2 Eliminierungsversuche am 3-Chlorquadracyclan **164**

13.2.1. Mit Lithiumaziridid

Zu 16.0 Lithiumaziridid in 10 ml THF wurde bei 70°C die Lösung von 500 mg (3.95 mmol) 3-Chlortetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6})heptan **164** in 10 ml THF getropft. Nach dreistdg. Rückflußkochen wurde auf Raumtemp. abgekühlt und wäßrig aufge-

arbeitet. Nach Destillation im Wasserstrahlvakuum wurde nur 170 mg (1.34 mmol; 34%) unverändertes Edukt gefunden.

13.2.2. Mit LDA mit diversen Abfängern

a) Mit Thiophenolat: Zu 6.4 mmol LDA und 10 mmol Lithiumthiophenolat in 30 ml THF wurden bei -78°C 126 mg (1.00 mmol) 3-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164** in 10 ml THF zugetropft. Die dunkelorange Reaktionslösung wurde bei Raumtemp. mit Wasser versetzt und aufgearbeitet. Im Endprodukt waren keine Thiophenylether zu finden. In geringen Spuren entstand möglicherweise etwas 3-Bisisopropylamino-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan und etwas 7-Bisisopropylamino-bicyclo[2.2.1]hepta-2,5-dien.

b) Mit Tetramethylethen: Zu 6.4 mmol LDA und 10 mmol Tetramethylethylen in 20 ml Ether wurden bei -78°C 126 mg (1.00 mmol) 3-Chlortetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164** in 30 ml Ether getropft. Nach zweistdg. Rühren bei Raumtemp. wurde die orangerote Reaktionsmischung wäbrig aufgearbeitet. Man konnte nur Edukt, aber keine Umsetzungsprodukte identifizieren.

c) Mit Cyclohexen: Zu 32 mmol LDA in 10 ml THF und 10 ml Cyclohexen wurde bei 40°C die Lösung von 500 mg (3.95 mmol) 3-Chlor-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan **164** in ebenfalls 10 ml THF und 10 ml Cyclohexen getropft. Nach einer Stunde bei 60°C wurde zu der nunmehr tiefschwarzen Lösung 10 ml Wasser getropft. Die gelbe organische Phase wurde abgetrennt. In ihr war im $^1\text{H-NMR}$ das Signal von Benzol **191** zu erkennen. Nach Einengen i.Vak. wurde der Rückstand bei $65^{\circ}\text{C}/10^{-3}\text{Torr}$ destilliert. Man erhielt 150 mg (785 μmol , 20%) nicht genau definierter diisopropylamin-substituierter C-7-Olefine **192**.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.80-2.68 (Signalhaufen), 1.20 (d, J = 7.0 Hz; 12H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 3.65 (sept, J = 7.0 Hz; 2H, $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 4.63-5.50 (Signalhaufen, 2H), 5.90-6.73 (Signalhaufen (3H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): u.a. δ = 14.08 (d), 21.90 (q; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 33.65 (t), 42.04 (d), 48.80 (d; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 65.15 (t), 100.83 (d), 111.83 (d), 118.25 (d), 124.91 (d), 125.67 (d), 127.46 (d), 130.06 (d), 130.97 (d), 138.72 (s).

14. Versuche zur Existenz des 1(7)-Norbornens

14.1. Synthese des Ausgangsmaterials

14.1.1. Hydrierung von 1-Brom-7-chlor-norbornadien 196

1.04 g (5.06 mmol) 1-Brom-7-chlor-bicyclo(2.2.1)hepta-2,5-dien 196 wurden in 40 ml Methanol gelöst und mit 28 mg (123 µmol) Platin(IV)oxid versetzt. In einer Hydrierapparatur wurde nun mit der Hydrierung (bei Normaldruck) begonnen. Nach 90 Minuten war die Wasserstoffaufnahme beendet. Bei 45-47°C/10⁻³Torr gingen 692 mg (3.30 mmol, 65%) 1-Brom-7-chlor-bicyclo(2.2.1)heptan 197 als paraffin-artiger Feststoff (Schmp. ≈ 40°C) über.

IR (Film): 2977, 2956, 2876, 1460, 1306, 988, 850, 754 cm⁻¹.
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.35 bis 2.40 (Signalhaufen; 9H), 4.03 (m; 1H, 7-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 28.23, 28.74, 36.53 und 37.65 (4t; C-2, C-3, C-5 und C-6), 40.13 (d; C-4), 64.39 (s; C-1), 71.03 (d; C-7).
 MS (70 eV): m/e = 208 (Isotopenmuster von BrCl, M⁺, 14%), 129 (Isotopenmuster von Cl, 100), 93 (76).
 C₇H₁₀BrCl (209.5) Ber. C 40.13 H 4.81
 Gef. C 40.88 H 4.92

14.1.2. Hydrierung von 2-Brom-3-chlor-quadracyclan 8

2.09 g (10.2 mmol) 2-Brom-3-chlor-tetracyclo(3.2.0.0^{1,2}.0^{3,4})heptan 8 wurden in 50 ml Methanol gelöst und mit 10 mg (440 µmol) Platin(IV)oxid versetzt. In einer Hydrierapparatur wurde bei Normaldruck solange hydriert, bis die berechnete Wasserstoffmenge aufgenommen war (ca. 5h). Danach wurde der Ansatz i. Vak. eingeeengt und der Rückstand im Hochvakuum destilliert. Bei 40-45°C/10⁻³Torr gingen 1.38 g (6.59 mmol, 65%) 1-Brom-7-chlor-bicyclo(2.2.1)heptan 197 über. Das Produkt bestand zu etwa 25% aus endo-2-Brom-anti-7-chlor-bicyclo(2.2.1)heptan.

Bei längerer Lagerung bei -20°C fielen Kristalle aus, die bei etwa 35°C schmolzen und 1-Brom-7-chlor-bicyclo(2.2.1)heptan 197 angereichert enthielten.

IR (Film):	2977, 2954, 2914, 1454, 1306, 988, 850, 754 cm^{-1} .
$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 1.25-2.40 (Signalhaufen; 9H), 4.00 (m; 1H, 7-H).
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 28.14, 28.68, 36.47 und 37.56 (4t; C-2, C-3, C-5 und C-6), 40.04 (d; C-4), 64.39 (s; C-1), 70.97 (d; C-7).
$\text{C}_7\text{H}_{10}\text{BrCl}$ (209.5)	Ber. C 40.13 H 4.81
	Gef. C 41.07 H 4.58

Daten von endo-2-Brom-anti-7-chlor-bicyclo[2.2.1]heptan:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 21.78 (d), 23.84 (d), 28.64 (? , t), 31.17 (t), 31.38 (t), 39.01 (d), 69.09 (d).
--	---

14.2. Eliminierungsversuche

14.2.1. Bei tiefen Temperaturen

Zu 350 mg (1.67 mmol) 1-Brom-7-chlor-bicyclo[2.2.1]heptan **197** in 10 ml THF wurden bei -78°C 7.5 mmol t-BuLi in 5 ml Pentan getropft. Nach 30 min. Rühren bei -78°C wurden bei der gleichen Temperatur 5 ml Wasser zugetropft. Nachdem die wäßrige Phase abgetrennt worden war, wurde die organische kurz über Magnesiumsulfat getrocknet, i. Vak. eingeeengt und bei 10^{-5} mbar von polymeren Produkten abdestilliert. Es wurden ca. 100 mg (ca. 766 μmol , 46 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten, die weitgehend aus 7-Chlor-bicyclo[2.2.1]heptan **199** bestand. Die spektralen Daten stimmen mit denen der Literatur überein. Edukte konnten nicht identifiziert werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3):	Hauptsächlich die Signale von 7-Chlor-bicyclo[2.2.1]heptan mit Spuren unbekannter Verbindungen.
$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3):	δ = 27.17 (t, C-2, C-3), 23.63 (t; C-5, C-6), 42.37 (d; C-1, C-4), 66.58 (d; C-7). Ferner noch Signale nicht identifizierter Verbindungen. Die Daten stimmen mit der Literatur ¹¹⁵⁾ überein.

14.2.2. Bei hohen Temperaturen in Gegenwart von 2,5-Dimethylfuran

800 mg (3.82 mmol) 1-Brom-7-chlor-bicyclo[2.2.1]heptan 197 wurden in 10 ml THF und 10 ml 2,5-Dimethylfuran gelöst und auf 70°C erhitzt. Dazu wurde die Lösung von 19.5 mmol t-BuLi in 13 ml Pentan getropft und anschließend eine h bei 70°C gehalten. Nach wäßrigem Aufarbeiten erhielt man bei einer Badtemp. von 40°C, die auf 130°C gesteigert wurde, und 10⁻⁴ mbar insgesamt 300 mg eines Gemisches, welches weder durch ¹H- noch durch ¹³C-NMR seine Identität preisgab.

IR (Film): 3313, 2965, 2873, 1712, 1456, 1379, 1307, 1222, 1182, 1156, 1097, 1020, 986, 959 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.84 bis 2.38 (Signalhaufen), Signale geringerer Intensität noch bei tieferem Feld bis in den Olefinbereich.

¹³C-NMR (CDCl₃): ca. 140 Signale, hauptsächlich im Aliphatenbereich.

MS (70 eV, 160°C): m/e = 210, 208, 194, 192 (eventuell mögliche M⁺).

Elementaranalyse: C 71.99 H 9.00

15. Swern-Oxidationen der 3-Hydroxy-quadricyclane

15.1. Von Quadricyclan-3-ol 66

5.00 g (46.3 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol 66, 25.0 ml (350 mmol) Dimethylsulfoxid und 70.0 ml (500 mmol) Triethylamin wurden in 180 ml Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dazu wurde die Lösung von 15.0 ml (176 mmol) Oxalylchlorid in 40 ml Dichlormethan getropft (heftige Reaktion!). Anschließend wurde der Ansatz über Nacht beim Raumtemp. gerührt. Nach Entfernung aller bei Raumtemp. i. Vak. flüchtigen Bestandteile wurde der Ansatz mit 50 ml 2 N Ammoniak versetzt und zweimal mit je 100 ml Ether ausgeschüttelt. Die vereinigten organischen Phasen wurden über Magnesiumsulfat getrocknet, vom Ether i. Vak. befreit und destilliert. Bei 88-90°C/15 Torr gingen 3.52 g (33.2 mmol, 72%) rohes Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 223 über, welches zur weiteren Reinigung über eine kurze Kieselgelsäule (Elutions-

mittel: Dichlormethan) chromatographiert wurde. Das Dichlormethan wurde 1. Vak. entfernt und der Rückstand aus Pentan umkristallisiert. Man erhielt so 1.00 g (9.43 mmol, 20%) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-3-on 223 als nadelförmige Kristalle vom Schmp. 40-42°C.

IR (KBr): 3081, 1731, 1233, 936, 750 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.08 (t, ³J = 4 Hz; 2H, 2-H, 4-H), 2.20 (d, ³J = 4 Hz; 4H, 1-H, 5-H, 6-H, 7-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 19.11 (d; C-1, C-5, C-6, C-7), 20.60 (d; C-2, C-4), 217.90 (s; C-3).

MS (70 eV, 25°C): m/e = 106 (M⁺; 12%), 78 (100), 52 (49).

C₇H₁₀O (106.1) Ber. C 79.23 H 5.70

Gef. C 77.87 H 5.88

15.2. Von 2-Brom-3-hydroxy-quadracyclan 9

5.68 g (30.4 mmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-3-ol 9, 15.0 ml (211 mmol) Dimethylsulfoxid und 38.0 ml (274 mmol) Triethylamin wurden in 100 ml Dichlormethan gelöst und auf 0°C abgekühlt. Dazu wurde vorsichtig die Lösung von 9.0 ml (106 mmol) Oxalylchlorid in 50 ml Dichlormethan getropft (heftige Reaktion!) und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Zur Verminderung der Geruchsbelästigung wurde nun der Ansatz 1. Vak. von den flüchtigen Anteilen befreit und anschließend mit 100 ml 2N Ammoniak versetzt. Der Ansatz wurde ausgeethert, die organische Phase über Magnesiumsulfat getrocknet und 1. Vak. eingengt. Destillation des Rückstands im Hochvakuum erbrachte 3.40 g (18.4 mmol, 61%) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-3-on 10 vom Siedepunkt 65-67°C/10⁻³Torr. Dieses Rohprodukt enthielt noch Edukt sowie 1-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-3-on 203.

Umkristallisation von 2.35 g (12.7 mmol) Rohprodukt aus Cyclohexan/Diethylether (ca. 9:1) erbrachte 640 mg (3.46 mmol; 27%) reines 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5}]heptan-3-on 10 in Form feiner Nadeln vom Schmp. 45-46.5°C.

IR (KBr): 3083, 1748, 1238, 1218, 988 cm⁻¹.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 1.30 (t, J = 5 Hz; 1H, 4-H), 2.40 (m; 2H, 5-H, 6-H), 2.48 (m; 2H, 1-H, 7-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 17.99$ (d; C-4), 22.35 und 28.17 (d; C-1, C-5, C-6 und C-7), 30.68 (s; C-2), 209.02 (s; C-3).

MS (70 eV, 150°C): m/e = 184 (Isotopenmuster für Brom, M^+ ; 2%), 156 ($\text{M}^+ - \text{CO}$, 41), 105 (5), 77 (100).

$\text{C}_7\text{H}_6\text{BrO}$ (185.0) Ber. C 45.44 H 2.72

Gef. C 45.42 H 2.65

Daten von 1-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 203:

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = 18.99$, 27.44 und 27.90 (d; C-5, C-6 und C-7), 24.93 und 28.62 (d; C-2 und C-4), 32.35 (s; C-1), 212.60 (s; C-3).

Isomerisierung von 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan 10 in Deuteriochloroform mit einer Spatelspitze $\text{Di-}\mu\text{-chloro-bis(norbornadien)dirhodium(I)}$ 46 führte zu Brombenzol (durch Spektrenvergleich belegt). Hinweise auf ein Norbornadienon 204 konnten nicht erhalten werden.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): $\delta = \text{ca. } 7.20$ (Signalhaufen; 3H, 3-H, 4-H, 5-H), 7.48 (m; 2H, 2-H, 6-H).

16. Favorskii-Reaktion von 2-Brom-quadricyclan-3-on 10

16.1. Mit Natriummethanolat in Deuteromethanol

30.0 mg (162 μmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 10 und 17.0 mg (315 μmol) Natriummethanolat wurden in einem NMR-Rohr in 1.0 ml Methanol- d_4 gelöst. Das Röhrchen wurde auf etwa 80°C erhitzt. Dabei färbte sich der Inhalt des Röhrchens langsam tiefschwarz. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurde binnen etwa 2 Tagen lediglich das Verschwinden der Eduktsignale beobachtet. Neue Signale tauchten nicht auf.

16.2. Mit Natriummethanolat in THF

a) 30.0 mg (162 μmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on **10** und 17.0 mg (315 μmol) Natriummethanolat wurden in einem NMR-Rohr in 1 ml THF-*d*₆ gelöst. Das Röhrchen wurde auf etwa 60°C erhitzt. Dabei fiel langsam ein hellbrauner Feststoff aus. Gleichzeitig mit dem Verschwinden der Edukt-signale im ¹H-NMR tauchten die Signale von Benzol **191** und von 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **9** auf. Nach 2 Tagen war die Reaktion beendet. Der ausgefallene Feststoff (vermutlich hauptsächlich Natriumbenzoat **215'**) wurde abfiltriert:

IR (KBR): 1599, 1558, 1420, 713 cm^{-1} .

Elementaranalyse: C 30.09 H 2.56 (d.h. C und H liegen etwa äquimolar vor)

Dieser Feststoff wurde in 2 N Salzsäure aufgenommen und ausgeethert. Nach dem Entfernen des Ethers und Trocknen des Rückstands wurde Benzoesäure **215** isoliert:

Sowohl das IR als auch das ¹H-NMR (CDCl_3) sind identisch mit authentischen Spektren von Benzoesäure.

b) 1.45 g (7.84 mmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on **10** und 825 mg (15.3 mmol) Natriummethanolat wurden in 30 ml THF gelöst und 24 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Filtration des Ansatzes wurde destilliert. Bei 70°C/10⁻³ Torr gingen etwa 150 mg (802 μmol ; 10%) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **9** (Isomerenfrei) als farblose Flüssigkeit über.

¹H-NMR (C_6D_6): δ = 0.83 bis 1.85 (Signalhaufen; 5H), 2.13 (br.s; 1H, OH), 4.50 (m; C-3).

¹³C-NMR (C_6D_6): δ = 17.99, 20.26, 25.50 und 25.65 (4d; C-1, C-5, C-6 und C-7), 27.17 (d; C-4), 42.01 (s; C-2), 80.30 (d; C-3).

16.3. Mit Kaliumhydroxid in Deuteriumoxid

27.0 mg (146 μmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on **10** und 47.0 mg (839 μmol) Kaliumhydroxid wurden in einem NMR-Rohr in 1 ml D₂O gelöst. Das Röhrchen wurde auf 50 bis 60°C erhitzt. Dabei färbte sich der Inhalt des Röhrchens langsam tiefschwarz. Im NMR-Spektrum wurde binnen etwa 20 h lediglich das Verschwinden der Eduktsignale beobachtet. Neue Signale tauchten nicht auf.

16.4. Mit Kaliumhydroxid in THF-d₈

56 mg (1.00 mmol) fein gepulvertes KOH und 25 mg (135 μmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on **10** wurden in etwa 1 ml THF-d₈ gelöst und die Reaktion ¹H-NMR-spektroskopisch verfolgt. Nach 2 Wochen bei Raumtemp. waren die Signale des Quadricyclanons verschwunden. Folgende Signale waren im ¹H-NMR (THF-d₈) zu sehen:

δ = 0.00 (s; Tetramethylsilan)

δ = 1.30, 1.79 bis 2.58, 4.56 (mehrere Multipletts; 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **9** - entweder im Verlauf der Reaktion entstanden oder vom Edukt her mitgeschleppt)

δ = 1.73, 3.58 (2 Multipletts, THF-d₈)

δ = 2.92 (br.s; Wasser)

δ = 7.25 (s; Benzol **191** oder Benzol-d₁).

Die Lösung wurde vom festen Niederschlag abgefrittet (dabei Verdampfungsverluste!) und ein GC/MS angefertigt: Das vorhandene Gemisch besteht aus:

96.6%: THF-d₈

GC/MS (70 eV): m/e = 80 (M⁺; 20%), 48.1 (100).

1.66%: Benzol **191** (kein Deuterium eingebaut)

GC/MS (70 eV): m/e = 79 (9%), 78 (M⁺; 100).

0.11%: Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on **223**

GC/MS (70 eV): m/e = 106 (M⁺; 6%), 78 (100).

0.82%: 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ol **9**

GC/MS (70 eV): m/e = 186 (M⁺, 1%), 77 (100).

0.09%: 1-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 203 (?)

GC/MS (70 eV): m/e = 184 (M⁺, 1%), 156 (56), 80 (M-HCCBr, 3), 77 (100).

0.13%: 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 10

GC/MS (70 eV): m/e = 184 (M⁺; 1%), 156 (8), 77 (100).

16.5. Mit Kaliumhydroxid in THF-d₆ in Gegenwart von Silberionen

24.0 mg (429 µmol) Kaliumhydroxid wurden fein gepulvert und mit 38.0 mg (224 µmol) Silbernitrat und 28.0 mg (151 µmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 10 vereinigt. Dieses Gemisch wurde in ein NMR-Rohr gebracht, in 1 ml THF-d₆ suspendiert und etwa alle 24 h vermessen. Nach sechs Tagen war etwa ein Drittel des Ketons nicht mehr vorhanden und dafür fast die entsprechende Menge Benzol 191 entstanden. Weitere Produkte (z.B. Brombenzol) konnten nicht identifiziert werden.

16.6. Kontrollversuch: Haller-Bauer-Reaktion von Quadricyclanon 223

In einem NMR-Rohr wurden 43 mg (786 µmol) Ätzkali und 17 mg (160 µmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 223 in einem ml THF-d₆ suspendiert. Im ¹H-NMR sind bei mehrtägigem Stehen bei Raumtemp. keine Veränderungen feststellbar. Auch 90 minutiges Behandeln bei ca. 50°C im Ultraschallbad ergab keine im ¹H-NMR-Spektrum ersichtlichen Veränderungen des Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-ons 223.

17. Baeyer-Villiger-Oxidationen von Quadricyclanon

17.1. Von Quadricyclanon 223 mit viel MCPBA

880 mg (8.29 mmol) Tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 223 wurden in 100 ml Chloroform gelöst und mit 5.36 g (24,8 mmol) 80proz. m-Chlorperbenzoesäure (technisch, Jansen) in 50 ml Chloroform versetzt. Nach zweitägigem Rühren bei Raumtemp. war kein Quadricyclanon mehr vorhanden (NMR-Kontrolle). Die Chloroform-Phase wurde einmal mit 100 ml 2N Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Zurück blieb etwa 1 g Rohprodukt. Dieses wurde dann auf eine Kieselgursäule gebracht (Ø = 1.5 cm, l = 28 cm, Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm). Mit Tetrachlorkohlenstoff als

Elutionsmittel wurde erst unumgesetzte *m*-Chlorperbenzoesäure extrahiert. Nach Wechsel auf Methylenchlorid wurde zuerst noch etwas aromatisches Material, dann das Reaktionsprodukt, dann wieder aromatische Verbindungen von der Säule extrahiert. Die vereinigten Produktphasen wurden 1. Vak. eingengt und bei 10⁻⁵ mmbar und einer Badtemp. von 45°C sublimiert. Man erhielt so 380 mg (2.75 mmol, 33%) 4,7-Dioxa-tetracyclo(3.3.1.0^{2,4}.0^{6,8})nonan-3-on 226 als weiße Kristallmasse vom Schmp. 55-57°C. 24 h Bestrahlen in CD₃CN veränderte die Substanz nicht.

IR (KBr): 3436 (??), 3055, 1777, 1330, 1189, 1004, 989, 965, 869, 809 cm⁻¹.

UV (CH₃CN): λ_{max} (lg ϵ) = 222 nm (2.78).

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.26 (dd, J = 4.2 Hz, J = 10.0 Hz; 1H, 1-H), 2.44 bis 2.80 (m; 2H, 2-H, 3-H), 3.49 (d; J = 1.8 Hz; 1H, 8-H), 3.71 (d; J = 1.8 Hz; 1H, 6-H), 5.13 (d, J = 4.2 Hz; 1H, 5-H).

¹H-NMR (200 MHz): δ = 2.30 (dd, J = 5.74 und 8.18 Hz; 1H, 1-H), 2.54 bis 2.71 (Signalhaufen mit Spitzen bei 2.55, 2.58, 2.62, 2.65, 2.67, 2.70; 2H, 3-H, 9-H), 3.51 (d, J = 2.00 Hz; 1H, 6-H?), 3.72 (m; 1H, 8-H?), 5.16 (d, J = 4.88 Hz; 1H, 5-H).

2D-¹H-NMR-COSY: siehe Abbildung Seite 90!

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 25.93, 27.53 und 33.77 (3d; C-1, C-2 und C-9), 52.46 und 53.19 (2d, C-6 und C-8), 80.90 (d; C-5), 173.13 (s; C-3).

MS (70 eV, 180°C): m/e = 138 (M⁺; 2%), 121 (2), 109 (19), 96 (9), 94 (5), 81 (100), 68 (26), 53 (64).

C₇H₆O₃ Ber. 138.03169

Gef. 138.030

C₇H₆O₃ (138.1) Ber. C 60.87 H 4.38

Gef. C 62.01 H 4.41

17.2. von Quadricyclanon 223 mit etwa äquimolekularen Mengen MCPBA

25.0 mg (236 μ mol) Tetracyclo(3.2.0.0^{2,7}.0^{4,5})heptan-3-on 223 wurde in 1 ml CDCl₃ mit 46.0 mg (213 μ mol) 80proz. *m*-Chlorperbenzoesäure (Jansen, technisch), versetzt. Nach 2 Tagen wurde der Ansatz von der ausgefallenen *m*-Chlorbenzoesäure abfiltriert und das ¹H-NMR-Spektrum aufgenommen. Es handelt sich

hierbei um ein etwa 1:1:1-Gemisch von Edukt 223, 4-Oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,3}]oct-6-en-3-on 225 und 4,7-Dioxa-tetracyclo[3.3.1.0^{2,3}.0^{6,7}]nonan-3-on 226 (Abbildung siehe Seite 88).

Daten von 4,7-Dioxa-tetracyclo[3.3.1.0^{2,3}.0^{6,7}]nonan-3-on 226: Siehe 17.1.!

Daten von 4-Oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,3}]oct-6-en-3-on 225:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = ca. 2.25 (?; 1H), ca. 2.64 (?; 1H), 3.28 (q; 1H), 5.25 (d, J = 5 Hz; 1H, 5-H), 5.94 und 6.20 (2d, J=5 Hz; je 1H, 6-H, 7-H).

17.3. von 2-Bromquadracyclanon 10 mit MCPBA

562 mg (3.04 mmol) 2-Brom-tetracyclo[3.2.0.0^{2,7}.0^{4,6}]heptan-3-on 10 wurden in 30 ml Chloroform gelöst und mit der Lösung von 1.60 g (7.42 mmol) 80proz. m-Chlorperbenzoesäure (technisch, Jansen) in 20 ml Chloroform versetzt. Nach 2 Tagen (NMR-Kontrolle) wurde einmal mit 2 N Na₂CO₃-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingengt. Anschließend wurde der Rückstand auf eine Kieselgursäule gebracht ($\emptyset$ = 1.5 cm, l = 28 cm, Merck, Kieselgel 60, Korngröße 0.063-0.200 mm). Mit Tetrachlorkohlenstoff als Elutionsmittel wurde erst unumgesetzte m-Chlorperbenzoesäure extrahiert. Nach Wechsel auf Methylenchlorid kam erst noch etwa aromatisches Material, dann das Reaktionsprodukt, dann wieder aromatische Verbindungen. Die aromatenfreien Methylenchloridfraktionen wurden eingengt und bei etwa 80°C/10⁻⁶ mbar destilliert. Man erhielt so 70.0 mg (ca. 330 μ mol, 11%) eines 1:5-Gemisches von 2-Brom-4-oxa-tricyclo-[3.2.1.0^{2,3}]oct-6-en-3-on 227 und 2-Brom-4,7-dioxa-tetracyclo[3.3.1.0^{2,3}.0^{6,7}]nonan-3-on 228.

Daten von 2-Brom-4-oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,3}]oct-6-en-3-on 227:

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 3.35 (?; 1H), 5.10 (m; 1H, 5-H), 6.40 (m; 2H, 6-H, 7-H).

¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 87.63 (d; C-5).

MS (70 eV, 160°C): m/e = 200 (M, Isotopenmuster für Br)

C₇H₈⁷⁹BrO₂ Ber. 199.94731

Gef. 199.95

Daten von 2-Brom-4,7-dioxa-tetracyclo[3.3.1.0^{2,7}.0^{4,9}]nonan-3-on 228:

IR (Film): 1782, 1321, 1035, 1025, 1003 cm^{-1} .
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 2.50 bis 3.13 (Signalhaufen; 2H, 1-H, 9-H), 3.58 und 3.80 (2m; je 1H, 6-H und 8-H), 5.20 (d, J = 5 Hz; 1H, 5-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 33.44 (d; C-1 oder C-9), 33.77 (s; C-2), 43.47 (d; C-1 oder C-9), 51.89 und 53.82 (2d; C-6 und C-8), 79.63 (d; C-5), 169.56 (s; C-3).
 MS (20 eV, 20°C): m/e = 215 bis 220 nicht zuordnenbar; keine Hochauflösung für m/e = 216 wegen Zersetzung der Substanz möglich.

18. Anhang

18.1. Versuche zur Lithiierung von 2,3-Diaza-norbornen 235

18.1.1. 2,3-Diaza-norbornen 235

2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en 235 ist problemlos gemäß Literatur²⁷ zugänglich.

¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (m; 2H), 1.15 (m; 2H), 1.50 (m; 2H), 5.05 (m; 2H, 1-H, 4-H).
¹³C-NMR (CDCl₃): δ = 20.29 (t; C-5, C-6), 40.50 (t; C-7), 75.97 (d; C-1, C-4).

18.1.2. 2,3-Diaza-norbornen 235 und n-BuLi

Unter Eiskühlung wurde zu 16 mmol n-BuLi in 10 ml Ether 980 mg (10.2 mmol) 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en 235 in 10 ml Ether getropft. An der Eintropfstelle trat dabei kurzfristig eine intensive Rotfärbung auf. Nach 20stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde 1.0 ml Deuteriumoxid zugetropft und der gesamte Ansatz über Magnesiumsulfat getrocknet. Nach dem Einengen i. Vak. erbrachte die Destillation (Bad bis 75°C) bei 10⁻² Torr 900 mg (5.87 mmol, 58%), 2-Butyl-3-deutero-2,3-diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en 237.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.90 (m; 3H, CH_3), 1.00 bis 2.00 (Signalhaufen, 10H), 2.45 (m; 2H, $\text{CH}_2\text{C}_2\text{H}_7$), 3.25 und 3.45 (2m; je 1H, 1-H und 4-H).

$^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl_3): δ = 14.15 (q; C-4'), 20.69 (t), 27.93 (t), 30.74 (t), 31.65 (t), 34.62 (t), 57.00 (d; C-1 oder C-4), 58.21 (t), 61.58 (d; C-1 oder C-4).

18.1.3. 2,3-Diaza-norbornen 235 und LDA

Unter Eiskühlung wurde zu 16 mmol LDA in 10 ml Ether die Lösung von 1.00 g (10.4 mmol) 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hept-2-en 235 getropft. Dabei färbte sich der Ansatz intensiv rot. Nachdem der Ansatz bei Raumtemp. über Nacht gerührt worden war, wurde wie folgt aufgearbeitet:

a) Mit Deuteriumoxid: Der Ansatz wurde mit 1.0 ml Deuteriumoxid versetzt und über Magnesiumsulfat getrocknet. Nachdem der Ansatz 1. Vak. eingengt worden war, waren im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum nur Edukt-Signale zu sehen.

b) Mit 1,2-Dibromethan: Unter Eiskühlung wurden 1.5 ml (17.4 mmol) 1,2-Dibromethan zugetropft und nach dreistdg. Rühren bei Raumtemp. wäßrig aufgearbeitet. Im $^1\text{H-NMR}$ waren auch hier nur Edukt-Signale zu sehen.

c) Mit Trimethylchlorsilan: Bei 0°C wurden 2.2. ml (16.7 mmol) Trimethylchlorsilan zugetropft. Die Färbung des Ansatzes geht dabei nach Lila über. Die Destillation erbrachte bei 70-80°C/10 Torr 617 mg eines nicht aufgeklärten trimethylsilyl-substituierten 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]heptan-Derivats, vielleicht 238 in Form einer farblosen Flüssigkeit.

$^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3): δ = 0.23 (s; 9H, $\text{Si}(\text{CH}_3)_3$), 0.96-1.93 (Signalhaufen; ca. 6H), 3.75 (m; 2H, 1-H, 4-H).

18.2. Cyclopropanierungsreaktionen des 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242

18.2.1. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242

Ausgehend von Cyclohepten kann durch NBS-Bromierung¹¹² und anschließender Eliminierung mit LDA Cyclohepta-1,3-dien hergestellt werden. Cyclohepta-1,3-dien ist auch das Produkt der Thermolyse (ca. 500°C) von Tricyclo[4.1.0.0^{2,7}]-heptan. Bestrahlung des Diens ergibt Bicyclo[3.2.0]hept-6-en¹. Nach Brom-Addition und anschließender Eliminierung von Bromwasserstoff erhielt man 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en¹²⁶.

18.2.2. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und das Simmons-Smith-Reagenz

1.00 g (5,78 mmol) 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242, 1.60 g (5,98 mmol) Diiodmethan, 1.20 g Zink/Kupferpaar¹²⁷ und ein Iodkriställchen wurden in 10 ml Ether vereinigt und über Nacht bei Raumtemp. gerührt. Nach Abreaktion des Methyleniodids (NMR-Kontrolle) wurde der Ansatz mit gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung aufgearbeitet. Im ¹H-NMR des Rohprodukts sind nur Signale des Edukts sichtbar. Das Massenspektrum stimmt mit dem Spektrum des Edukts überein.

18.2.3. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und Diazomethan

1.50 g (8,67 mmol) 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 wurden in 5 ml Ether gelöst und mit einer Diazomethanlösung (aus 10 mmol N-Nitroso-methylharnstoff¹²⁸) versetzt. Nach 48stdg. Rühren bei Raumtemp. wurde der Ansatz nach Zugabe eines Tropfens Ameisensäure destilliert. Bei 53°C/20 Torr gingen 1.15 g (6,64 mmol; 77%) Edukt über. Im Rückstand waren Signale nicht identifizierter Verbindungen zu sehen.

¹H-NMR (CDCl₃): u.a. δ = 4.60, 4.68, 4.88.

18.2.4. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und Diazoessigester mit Kupfer(I)-Katalyse

500 mg (2.89 mmol) 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und 200 mg (637 μ mol) Trimethylphosphit-kupfer(I)iodid-komplex¹²⁹ wurden in 3 ml Ether vorgelegt und dazu die Lösung von 500 mg (4.38 mmol) Diazoessigsäure-ethylester in ebenfalls 3 ml Ether getropft. Nach einer h fiel ein brauner Niederschlag aus. Danach wurde der gesamte Ansatz bei 10⁻³ Torr bis zu einer Badtemp. von 100°C destilliert. Man erhielt so 500 mg, die zu 19% aus Fumarsäure-diethylester, 23% aus Maleinsäure-diethylester und zu 58% aus Edukt bestanden.

18.2.5. 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und Diazoessigester mit Rhodium(II)-Katalyse

a) Rhodium(II)pivalat 247: 500 mg (1.83 mmol) Rhodium(III)chlorid-hydrat und 1.50 g (12.1 mmol) Natriumpivalat wurden gemeinsam mit 10 ml Ethanol und 10 g Pivalinsäure 8 h unter Rückfluß erhitzt. Der Ansatz wurde abfiltriert und der Rückstand mit Ethanol gewaschen. Das Filtrat und die Waschflüssigkeit wurden vereinigt und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde in Methylenchlorid und mit Natriumhydrogencarbonatlösung säurefrei gewaschen. Die Methylenchloridphase wurde über Magnesiumsulfat getrocknet und i. Vak. eingeeengt. Der Rückstand wurde bei 10⁻³ Torr zur Gewichtskonstanz getrocknet. Man erhielt so 479 mg (μ mol, 86%) Rhodium(II)pivalat 247 als russischgrünes Pulver¹²⁰.

IR (KBr): 2961, 2930, 1695, 1587, 1485, 1415, 1376, 1364, 1223, 637 cm^{-1} .

b) Durchführung der Reaktion: 1.35 g (7.80 mmol) 6-Brom-bicyclo[3.2.0]hept-6-en 242 und 25 mg (41 μ mol) Rhodium(II)pivalat 247 wurden in 2 ml Ether vorgelegt und dazu bei Raumtemp. 1.50 g (15.0 mmol) Diazoessigsäure-methylester 246 in ebenfalls 2 ml Ether zugetropft - VORSICHT! AUSSERST HEFTIGE REAKTION!. Bei noch nicht vollständiger Umsetzung (NMR-Kontrolle) wurden weitere 850 mg (8.49 mmol) Diazoessigsäure-methylester 246 in 2 ml Ether zugetropft. Nach Entfernung des Ethers i. Vak. wurde der gesamte Ansatz bei 10⁻³ Torr destilliert. Bei einer Badtemp. von ca. 80°C destillierte Fumarsäure- und Maleinsäure-dimethylester ab. Bei 125°C erhielt man 1.27 g (5.18 mmol, 66%) eines etwa 2:1-Gemischs

von 3-exo- und 3-endo-2-Brom-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-methylester 245a und 245b.

IR (Film):	2951, 2858, 1740, 1437, 1386, 1278, 1244, 1196, 1173 cm ⁻¹ .
¹ H-NMR (CDCl ₃):	δ = 1.23-2.00 (Signalhaufen; 6H, 6-H, 7-H, 8-H), 2.05 (s; 1H, 3-H von 245a), 2.13 (m; 1H, 1-H oder 5-H), 2.30 (s; 1H, 3-H von 245b), 2.65 (m; 1H, 4-H), 3.00 (m; Verunreinigung), 3.66 (s; 3H, OCH ₃ von 245a), 3.70 (s; 3H, OCH ₃ von 245b).
¹³ C-NMR (CDCl ₃):	
von 245a:	δ = 24.73 (t; C-7), 29.77 und 30.47 (t; C-6 und C-8), 35.04 (d; C-3), 35.56 (d; C-4), 40.13 (s; C-2), 42.40 (d; C-5), 50.58 (d; C-1), 51.82 (q; OCH ₃), 169.56 (s; CO).
von 245b:	δ = 24.73 (t; C-7), 29.77 und 30.71 (t; C-6 und C-8), 33.77 (d; C-3), 34.77 (d; C-4), 37.92 (s; C-2), 39.41 (d; C-5), 46.34 (d; C-1), 51.55 (q; OCH ₃), 169.71 (s; CO).
MS (70 eV, 150°C):	m/e = 244 (M ⁺ , 3%), 105 (100%).
C ₁₀ H ₁₃ BrO ₂ (245.1)	Ber. C 49.00 H 5.34
	Gef. C 49.21 H 5.41

18.2.6. Eliminierungsversuche am 2-Brom-tricyclooctan-3-carbonsäure-ester

a) Mit Natriummethanolat in Methanol: 215 mg (9.35 mmol) Natrium wurden in 10 ml Methanol aufgelöst und dazu 350 mg (1.43 mmol) 2-Brom-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-methylester 245 in 5 ml Methanol getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde der Ansatz abschließend noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Extraktion der organischen Bestandteile mit Ether isolierte man nur unverändertes Edukt.

b) Mit Natriummethanolat in THF: 400 mg (7.41 mmol) Natriummethanolat und 125 mg (510 μmol) 2-Brom-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-methylester 245 wurden in 10 ml THF vereinigt. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde der Ansatz abschließend noch 2 h unter Rückfluß erhitzt. Nach Zusatz von Wasser und Extraktion der organischen Bestandteile mit Ether waren nach dem Einengen im Vak. im ¹H-NMR nur Polymer-Signale zu entdecken.

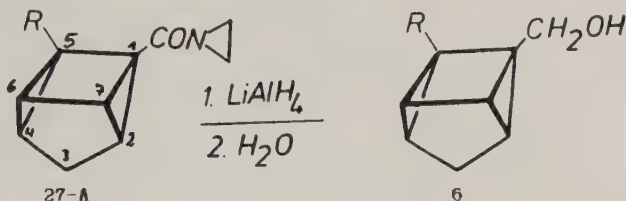
c) Mit LDA in Ether: Zu 16 mmol LDA in 20 ml Ether wurde bei Raumtemp. die Lösung von 100 mg (408 μ mol) 2-Brom-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-methylester 245 in 10 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde der Ansatz mit 20 ml 2 N Salzsäure aufgearbeitet. Es konnten keine definierten Produkte, sondern nur Polymere festgestellt werden.

d) Mit Lithiumdimethylamid in Ether: Zu 16 mmol Lithiumdimethylamid (hergestellt aus 16 mmol n-BuLi und 10 ml Dimethylamin) in 30 ml Ether wurde die Lösung von 100 mg (408 μ mol) 2-Brom-tricyclo[3.3.0.0^{2,4}]octan-3-carbonsäure-methylester 245 in 10 ml Ether getropft. Nach Rühren über Nacht bei Raumtemp. wurde der Ansatz wäbrig aufgearbeitet. Die abschließende Destillation erbrachte bei einer Badtemp. von 90°C und 10⁻³Torr ein "undefinierbares" Produktgemisch, welches nicht mehr näher untersucht wurde.

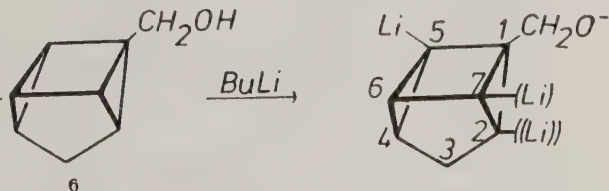
¹H-NMR (CDCl₃): δ = 0.90 (m), 1.88 (m), 3.50 (m).

H. Zusammenfassung

1. Quadricyclan-1-carbonsäuren **27**, -1-carbonsäure-ester **27-E** und -1-carbonsäure-monoalkylamide **27-EA** werden bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid teilweise unter Gerüsthidrierung unter Bildung von Nortricyclan-Derivaten **47** und **48** reduziert. Quadricyclan-1-carbonsäure-dialkylamide **27-DEA** und -1-carbonsäure-aziride **27-A** ergeben dabei keine Gerüstveränderungen. Aus den Dialkylamiden bilden sich dabei die entsprechenden Quadricyclyl-amine **53**, während bei den Azirididen die Quadricyclyl-alkohole **6** entstehen. Für die Herstellung des Grundkörpers **H-6** ist die Reduktion nur bedingt brauchbar; in der Metallierung des Quadricyclans **4** und Aufarbeitung mit Paraformaldehyd besteht eine gute Alternative zur Synthese von **H-6**.

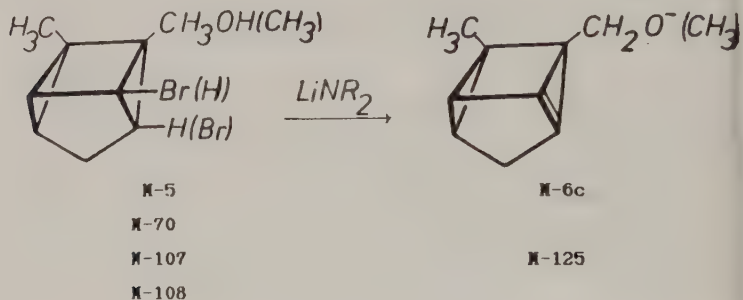


2. 1-Hydroxymethyl-quadricyclane **6** werden bevorzugt in 5-Position metalliert. Weniger oft wird die 7- und am langsamsten die 2-Position metalliert. Bei den restlichen Positionen wird keine Metallierung beobachtet.

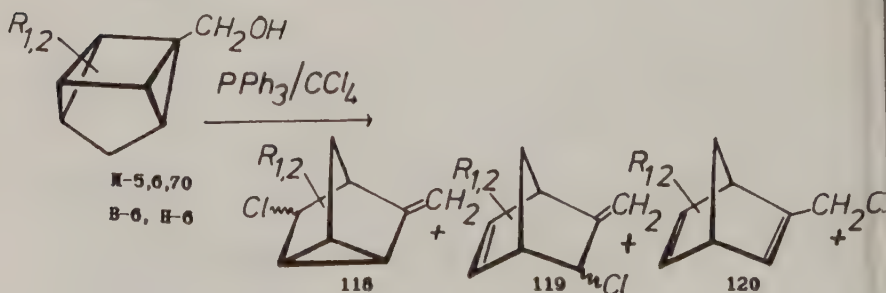


3. Die Dehydrobromierung mit Lithiumamiden sowohl des 1-Brom-7-hydroxymethyl-6-methyl-quadricyclans **M-5** als auch des 2-Brom-1-hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclans **M-70** führen über das 1:2-Dehydro-7-hydroxymethyl-5-methyl-quadricyclan **M-6c**. Die Abfangprodukte des Olefins **M-6c** lagern zum Teil stark um. Die Dehydrobromierung der Methylether 1-Brom-7-methoxy-

methyl-6-methyl-quadricyclan **107** und 2-Brom-1-methoxymethyl-5-methylquadricyclan **108** mit Lithiumdimethylamid führt wahrscheinlich über 1,2-Dehydro-7-methoxymethyl-5-methyl-quadricyclan **125** als Zwischenstufe.

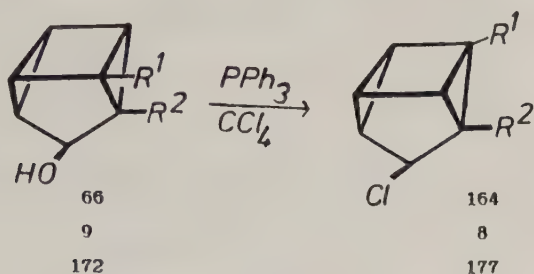


4. Die Umsetzung von Brom-1-hydroxymethyl-quadricyclanen mit Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff ergibt nicht zu Brom-1-chloromethyl-quadricyclanen, sondern isomere Produkte. Eine Verwendung für die Synthesen von Kleinringpropellanen mit dem Quadricyclan-System als Teilgerüst ist somit nicht möglich.

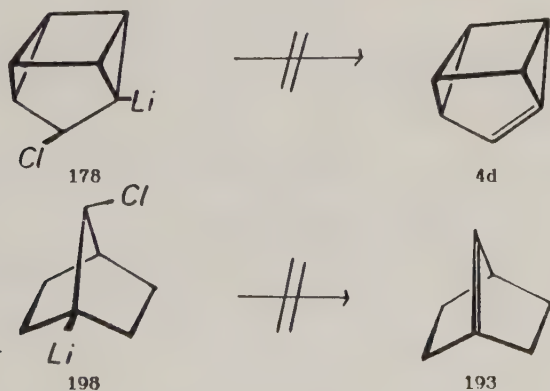


5. Die Thermolyse des Quadricyclan-1,5-dicarbonsäure-anhydrids **149** führte nur zu dem isomeren Norbornadien **154** als einzig nachgewiesenem Produkt. Die anodische Oxidation von 5-Trimethylsilyl-quadricyclan-carbonsäure **S-27** führt zur Oxidation des Quadricyclan-Gerüsts. Hinweise auf das 1,5-Dehydroquadricyclan **4b** konnten nicht erhalten werden.

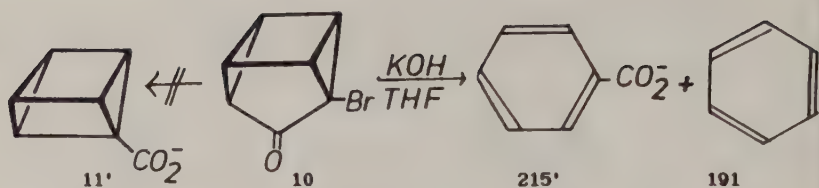
6. Quadricyclan-3-ol **66** und ähnliche Verbindungen werden durch Triphenylphosphin in Tetrachlorkohlenstoff in die entsprechenden Chloride **164** übergeführt.



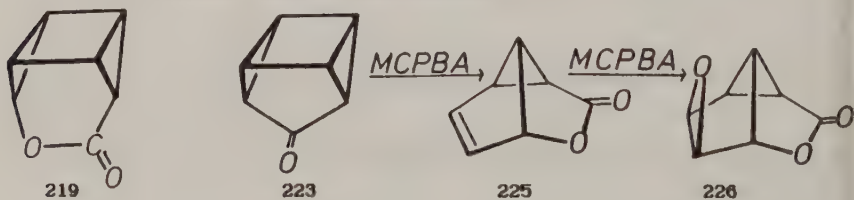
7. Eliminierungsreaktionen der geeigneter Vorstufen **178** und **198** lassen vermuten, daß sowohl das 2,3-Dehydroquadricyclan **4d** als auch das 1,7-Dehydronorbornan **193** nicht synthetisierbare Substanzen sind.



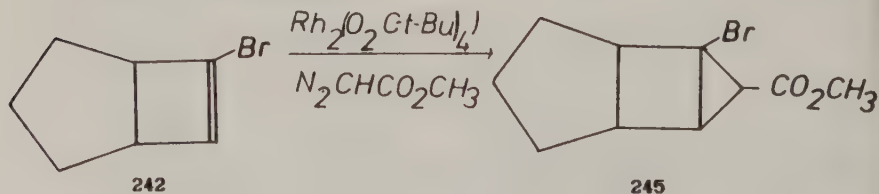
8. Die Favorskij-Umlagerung von 2-Brom-quadricyclan-3-on **10** führt nicht zu Prismanen. In einer Haller-Bauer-Reaktion und anschließenden Umlagerungen entstehen Benzol und Benzoesäure.



9. Die Baeyer-Villiger-Oxidation von Quadricyclan-3-on 223 ergibt nicht das erwarteten Lacton 219, sondern das isomere 4-Oxa-tricyclo[3.2.1.0^{2,6}]oct-6-en-3-on 225, welches rasch zu 226 epoxidiert wird.



10. Das sterisch behinderte, relativ elektronenarme Olefin 6-Brom-bicyclo-(3.2.0)hept-6-en 242 kann mit Diazoessigester in Gegenwart von Rhodium-(II)pivalat 247 cyclopropaniert werden.



I. Literatur

- 1) a) J.Bredt, J.Houben und F.Levy, Chem. Ber. 35, 1286 (1902).
b) J.Bredt, Liebigs Ann. Chem. 437, 1 (1924).
- 2) a) G.Kobrich, Angew. Chem. 85, 494 (1973).
b) R.Keese, Angew. Chem. 87, 568 (1975).
c) G.Szeimies, Chimia 35, 243 (1981).
- 3) a) H.-G.Zoch, G.Szeimies, R.Römer, und R.Schmitt, Angew. Chem. 93, 894 (1981).
b) U.Szeimies-Seebach, A.Schöffel, R.Römer, und G.Szeimies, Chem. Ber. 116, 2285 (1981).
c) A.-D.Schlüter, H.Harnisch, J.Harnisch, U.Szeimies-Seebach, und G.Szeimies, Chem. Ber. 118, 3513 (1985).
- 4) a) O.Baumgärtel und G.Szeimies, Chem. Ber. 116, 2180 (1983).
b) O.Baumgärtel, J.Harnisch, G.Szeimies, M.v.Meerssche, G.Germain, und J.-F.Declercq, Chem. Ber. 116, 2205 (1983).
c) O.Baumgärtel, Dissertation, Univ. München 1982.
- 5) S.v.Norman, T.Rutkowskyj-Walkiw und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 24, 4813 (1983).
- 6) K.Semmler, Diplomarbeit, Univ. München 1982.
- 7) G.W.Klumpp, M.Kool, M.Schakel, R.F.Schmitz, und C.Boutkan, J. Am. Chem. Soc. 101, 7065 (1979).
- 8) H.-O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S.445ff, Thieme, Stuttgart-New York, 1984.
- 9) I.Tabushi, K.Yamamura und J.-i.Ueda, J. Am. Chem. Soc. 97, 4039 (1975).
- 10) M.G.Veliev, M.M.Guseinov, L.A.Yanovskaya, und K.Y.Eurstein, Tetrahedron 41, 749 (1985).
- 11) a) V.Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4.Aufl., Bd.V/2, S.670, Thieme, Stuttgart 1977.
b) V.Wolf, Chem. Ber. 86, 735 (1953).
- 12) F.Weyerstahl und F.-M.Simmross, Synthesis 1981, 72.
- 13) D.Hermeling und H.J.Schäfer, Angew. Chem. 96, 238 (1984).
- 14) C.Moreau und R.Delange, Bull. Soc. Chim. Fr. 63, 648 (1903).
- 15) T.W.Abbott, Org. Synth., Coll. Vol. II, 515 (1957).
- 16) A.Baeyer, Chem. Ber. 18, 674 (1885).

- 17) K.Alder und G.Stein, Liebigs. Ann. Chem. 525, 183 (1936).
- 18) Ö.Diels und K.Alder, Liebigs. Ann. Chem. 490, 236 (1931).
- 19) S.J.Cristol und R.T.LaLonde, J. Am. Chem. Soc. 81, 5417 (1959).
- 20) a) E.R.H.Jones, G.H.Mansfield und M.C.Whiting, J. Chem. Soc. 1956, 4073.
b) F.-M.Simmross und P.Weyerstahl, Liebigs Ann. Chem. 1981, 1089.
- 21) E.Bäuml und H.Bauml, J. Org. Chem. 48, 2600 (1983).
- 22) F.Bergmann und L.Haskelberg, J. Am. Chem. Soc. 63, 2244 (1941).
- 23) M.Taniguchi, S.Kobayashi, M.Nakagawa, T.Hino, und Y.Kishi, Tetrahedron Lett. 27, 4762 (1986).
- 24) a) S.J.Cristol und R.L.Snell, J. Am. Chem. Soc. 76, 5000 (1954).
b) S.J.Cristol und R.L.Snell, J. Am. Chem. Soc. 80, 1950 (1958).
- 25) W.G.Dauben und R.L.Cargill, Tetrahedron 15, 197 (1961).
- 26) G.S.Hammond, N.J.Turro und A.Fischer, J. Am. Chem. Soc. 83, 4674 (1961).
- 27) K.Maruyama, K.Terada und Y.Yamamoto, Chem. Lett. 1981, 839.
- 28) T.Arai, T.Wakabayashi, H.Sakuragi, und K.Takumaru, Chem. Lett. 1985, 279.
- 29) a) S.L.Murov, R.S.Cole, und G.S.Hammond, J. Am. Chem. Soc. 90, 2957 (1968).
b) S.L.Murov und G.S.Hammond, J. Phys. Chem. 72, 3797 (1968).
c) G.N.Taylor, Chem. Phys. Lett. 10, 355 (1971).
- 30) J.D.Coyle, Introduction to Organic Photochemistry, S.65, Wiley, Chichester: 1986.
- 31) a) Z.Dolejssek, V.Hanus, H.Prinzbach, Angew. Chem. 74, 902 (1962).
b) V.Hanus und Z.Dolejssek, Collect. Czech. Chem. Commun. 28, 652 (1963).
- 32) R.B.Turner, R.Goebel, B.J.Mallon, W.v.E.Doering, J.F.Coburn jr., und M.Pomerantz, J. Am. Chem. Soc. 90, 4315 (1968).
- 33) u.a. M.J.Chen und H.M.Feder, J. Catal. 55, 105 (1978) [Chem. Abstr. 90, 29588s (1979)].
- 34) R.B.King und R.M.Hanes, J. Org. Chem. 44, 1092 (1979).
- 35) H.Hogeven und H.C.Volger, J. Am. Chem. Soc. 89, 2486 (1967).
- 36) a) K.Yasukuku, K.Takahashi und C.Kutal, Tetrahedron Lett. 25, 4893 (1984).
b) F.G.Gassman und J.W.Hershberger, J. Org. Chem. 52, 1337 (1987).
- 37) R.W.Hoffmann und W.Barth, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1983, 345.
- 38) G.Kaupp und H.Prinzbach, Helv. Chim. Acta 52, 956 (1969).
- 39) siehe 24) bzw. 38).

- 40) a) *A.Hajos* in *Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller)*, 4.Aufl. Bd.IV/1d, S.75, Thieme, Stuttgart 1980.
b) *K.Alder, H.Betzling* und *R.Kuth*, *Liebigs Ann. Chem.* **620**, 86 (1959).
- A40) Weitere Beispiele sind aufgeführt bei: *S.Danishefsky*, *Acc. Chem. Res.* **12**, 66 (1979).
- 41) *D.H.Hunter, J.B.Stothers* und *E.W.Varnhoff* in *Rearrangements in Ground and Excited States (F.d.Nayo)*, S.410, Academic Press, New York, 1980.
- 42) *J.March*, *Advanced Organic Chemistry*, 2.Aufl., S.406, McGraw-Hill, New York, 1977 und dort zitierte Literatur.
- 43) *H.Monti, C.Coriol* und *N.Bertrand*, *Tetrahedron Lett.* **23**, 947 (1982).
- 44) a) *H.W.Gschwend* und *H.R.Rodriguez*, *Org. React.* **26**, 1 (1979).
b) *F.Beak* und *V.Snieckus*, *Acc. Chem. Res.* **15**, 306 (1982).
- 45) *P.E.Eaton* und *G.Castaldi*, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 724 (1985).
- 46) a) *G.Köbrich*, *Chem. Ber.* **92**, 2981, (1959).
b) *G.Köbrich* und *H.Büttner*, *Tetrahedron* **25**, 883 (1969).
- 47) *B.J.Wakefield*, *The Chemistry of Organolithium Compounds*, S.198, Pergamon, Oxford 1974.
- 48) *D.Henschler*, MAK-Verte. Blatt: Dichloracetylen, Verlag Chemie, Weinheim 1986 und dort zitierte Literatur.
- 49) *J.Belzner*, Univ. München, persönliche Mitteilung.
- 50) *O.Baumgärtel*, Dissertation, S.26, Univ. München 1982.
- 51) a) *K.Mizuno, T.Fukuyama* und *K.Kuchitsu*, *Chem. Lett.* **1972**, 787 [*Chem. Abstr.* **76**, 104941t, (1972)].
b) *K.Raghavachari, R.C.Haddon* und *H.D.Roth*, *J. Am. Chem. Soc.* **105**, 3110 (1983).
- 52) a) *H.Naeda, H.Terauchi, K.Nahatsu, Z.Yoshida, Y.Asako, S.Miki*, und *Y.Yamada*, *Acta Crystallogr., Sect. C, Cryst. Struct. Comm.* **C39**, 1301 (1983).
b) *V.N.Coiro, E.Giglio, F.Nazza*, und *N.V.Favel*, *J. Inclusion Phenom.*, **1**, 329 (1984), [*Chem. Abstr.* **102**, 54240w, (1985)].
c) *I.Matijasic, F.Ugozzoli, G.Bocelli, H.Vancik*, und *D.E.Sunko*, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1986**, 1134.
- 53) *H.Irngartinger, R.Jahn, H.Rodewald, C.T.Kiers*, und *H.Schenk*, *Acta Crystallogr. Sect. C* **C42**, 847 (1986).
- 54) *M.E.Kuehne* in *Enamines: Synthesis, Structure, and Reactions (G.Cook)*, S.418, Marcel Decker, New York, London 1969.

- 55) K.Semmler, G.Szeimies und J.Belzner, J. Am. Chem. Soc. 107, 6410 (1985).
- 56) a) R.Appel, Angew. Chem. 87, 863 (1975).
 b) R.Appel und M.Halstenberg in Organophosphorus Reagents in Organic Chemistry (J.I.G.Cadogan), S.387, Academic Press, London, 1979.
- 57) C.K.Alden und D.I.Davies, J. Chem. Soc. C, 1967, 2007.
- 58) L.Schmerling, U.S. Pat. 2,914,-571 (24.Nov.1959) [Chem. Abstr. 54, P 75891 (1960)].
- 59) K.Semmler, Univ. München, persönliche Mitteilung.
- 60) J.R.Edman und H.E.Simmons, J. Org. Chem. 33, 3808 (1968).
- 61) a) A.W.Jarvie, Organometal. Chem. Rev. A, 6, 153 (1970).
 b) T.H.Chan und D.Massuda, J. Am. Chem. Soc. 99, 935 (1977).
- 62) E.Pfaff und H.Plieninger, Chem. Ber. 115, 1967 (1982).
- 63) K.Maruyama, H.Taniaki und S.Kawabata, J. Org. Chem. 50, 4742 (1985).
- 64) O.A.Mamer, F.P.Lossing, E.Hedaya, und M.E.Kent, Can. J. Chem. 48, 3606 (1970).
- 65) R.S.Abeywickrema und E.W.Della, J. Org. Chem. 45, 4226 (1980).
- 66) A.J.Baggaley, R.Brettie und J.R.Sutton, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, 1975, 1055.
- 67) P.G.Gassman, R.Yanaguchi und G.F.Koser, J. Org. Chem. 43, 4392 (1978).
- 68) P.D.Bartlett und C.Wu, J. Org. Chem. 50, 4087 (1985).
- 69) H.G.Richey jr. und W.C.Buckley, J. Am. Chem. Soc. 85, 3057 (1963).
- 70) E.Büldt und W.Friedrichsen, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1410.
- 71) H.Tanida und T.Tsufi, J. Org. Chem. 29, 849 (1964).
- 72) P.G.Gassman und D.S.Fatton, J. Am. Chem. Soc. 90, 7276 (1968).
- 73) G.W.Klumpp, M.Kool, A.H.Veeffkind, M.Schakel, und R.F.Schmitz, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 102, 542 (1983).
- 74) P.R.Story und S.R.Fahrenholtz, J. Am. Chem. Soc. 86, 527 (1964).
- 75) R.W.Hoffmann, W.Barth, R.Schüttler, und B.Mayer, Chem. Ber. 119, 3291 (1986).
- 76) P.B.Sherlin und A.P.Wolf, Tetrahedron Lett. 1970, 3987.
- 77) a) R.Keese und E.-P.Krebs, Angew. Chem. 83, 254 (1971).
 b) R.Keese und E.-P.Krebs, Angew. Chem. 84, 540 (1972).
- 78) H.M.Dubas, Dissertation, ETH Zürich, 1976.
- 79) a) J.R.Wiseman, J. Am. Chem. Soc. 89, 5966 (1967).
 b) J.R.Wiseman und W.A.Fletcher, J. Am. Chem. Soc. 92, 956 (1970).

- c) *J.R.Wiseman, H.-F.Chan und C.J.Ahola, J. Am. Chem. Soc. 91, 2812 (1969).*
- d) *J.A.Chong und J.R.Wiseman, J. Am. Chem. Soc. 94, 8627 (1972).*
- 80) *M.Kool, Dissertation, Univ. Amsterdam 1979.*
- 81) *K.B.Sharpless, K.Akashi und K.Oshima, Tetrahedron Lett. 1976, 2503.*
- 82) a) *A.J.Mancuso und D.Swern, Synthesis 1981, 165.*
b) *M.E.Jung und G.L.Hatfield, Tetrahedron Lett. 24, 2931 (1983).*
- 83) a) *D.M.Birney und J.A.Berson, J. Am. Chem. Soc. 107, 4553, (1985).*
b) *B.F.LeBlanc und R.S.Sheridan, J. Am. Chem. Soc. 107, 4554, (1985).*
- 84) *A.Ladenburg, Chem. Ber. 2, 140 (1869).*
- 85) *H.G.Viehe, R.Merényi, J.F.N.Oth, J.R.Senders, und F.Valange, Angew. Chem. 76, 922 (1964).*
- 86) z.B. a) *K.E.Wilzbach und L.Kaplan, J. Am. Chem. Soc. 87, 4004 (1965).*
b) *R.Criegee und R.Askani, Angew. Chem. 78, 494 (1966).*
c) *D.M.Lemal und J.P.Lokensgardj, J. Am. Chem. Soc. 88, 5934 (1966).*
d) *M.G.Barlow, R.N.Hazeldine und R.Hubbard, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1969, 202.*
- 87) *M.J.Turro, V.Ramamurthy und T.J.Katz, Nouv. J. Chim. 1, 363 (1977).*
- 88) a) *T.J.Katz und N.Acton, J. Am. Chem. Soc. 95, 2738 (1973).*
b) *M.J.Turro, C.A.Renner, W.H.Waddell, und T.J.Katz, J. Am. Chem. Soc. 98, 4320 (1976).*
c) *M.J.Turro und V.Ramamurthy, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 98, 173 (1979).*
- 89) a) *K.V.Scherer Jr., R.S.Lunt III und G.A.Ungefug, Tetrahedron Lett. 1965, 1199.*
b) *R.W.McDonald und C.A.Curi, Tetrahedron Lett. 18, 1423 (1976).*
c) *F.E.Eaton und U.R.Chakraborty, J. Am. Chem. Soc. 100, 3634 (1978).*
d) *F.E.Eaton, Y.S.Or, S.J.Branca, und B.K.R.Shankar, Tetrahedron 42, 1621 (1986).*
- 90) *A.J.H.Lunder, G.J.A.Ariaans, E.A.R.M.v.d.Loop, und B.Zwanenburg, Tetrahedron 42, 1903 (1986).*
- 91) *F.R.Story und S.Fahrenholtz, J. Am. Chem. Soc. 87, 1623 (1965).*
- 92) *H.Günter, NMR-Spektroskopie, S. 113, Thieme, Stuttgart 1973.*
- 93) *T.K.Hall und P.R.Story, J. Am. Chem. Soc. 89, 6759 (1967).*
- 94) *H.Prinzbach, H.P.Schal und D.Hunkler, Tetrahedron Lett. 1978, 2195.*

- 95) F.H.Allen, Acta Crystallogr. Sect. B B36, 81 (1980) und dort zitierte Literatur.
- 96) P.G.Gassman und K.T.Mansfield, J. Org. Chem. 32, 915 (1967).
- 97) P.G.Gassman und K.T.Mansfield, Org. Synth. 42, 1 (1969).
- 98) K.-D.Baumgart und G.Szeimies, Tetrahedron Lett. 25, 737 (1984).
- 99) a) M.P.Doyle, R.L.Dorow, V.E.Buhro, J.H.Griffin, W.H.Tamblyn, und M.L.Trudell, Organometallics 3, 44 (1984).
 b) M.P.Doyle, L.C.Wang und K.-L.Loh, Tetrahedron Lett. 25, 4087 (1984).
 c) D.J.Milner, J. Organomet. Chem. 262, 85 (1984).
- 100) W.Bunge in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4. Aufl., Bd. 1/2, S.765, Thieme, Stuttgart 1959.
- 101) A.Weissberger und E.S.Proskauer in "Techniques of Chemistry", Bd. 7, Interscience, New York 1955.
- 102) H.Bastian in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller), 4.Aufl. Bd. XI/3, S. 228, Thieme, Stuttgart 1958.
- 103) V.Jäger in Methoden der organischen Chemie (Houben-Weyl-Müller) 4. Aufl., Bd. V/2, S. 392, Thieme, Stuttgart 1977.
- 104) G.E.Bennett und W.V.Lee, U.S. Pat. 2.887.371 (19. Mai. 1959) [Chem. Abstr. 53, P19883e (1959)].
- 105) P.D.Bartlett und L.J.Rosen, J. Am. Chem. Soc. 64, 544 (1942).
- 106) K.Alder und H.Wirtz, Liebigs Ann. Chem. 601, 138 (1956).
- 107) Organikum, S. 529, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 108) H.Brouwer und J.B.Stothers, Can. J. Chem. 50, 601 (1972).
- 109) D.V.Gardner und D.E.McGreer, Can. J. Chem. 48, 2110 (1970).
- 110) a) Merck-Spektrum, S. 26, 1/85 (1985).
 b) N.Hudlichy, J. Org. Chem. 45, 5377 (1980).
- 111) C.D.Smith, Org. Synth. 51, 133 (1971).
- 112) A.I.D'yachenko, L.G.Nenchikov und O.N.Nevedov, Izv. Akad. Nauk. SSSR, Ser. Khim. 1984, 1664 [Chem. Abstr. 102, 24170f (1985)].
- 113) P.Story, J. Org. Chem. 26, 287 (1961).
- 114) H.Bönnemann, B.Bogdanovic, R.Brinkmann, D.-V.He, und B.Splithoff, Angew. Chem. 95, 749 (1983).
- 115) H.-O.Kalinowski, S.Berger und S.Braun, ¹³C-NMR-Spektroskopie, S. 249, Thieme, Stuttgart-New York, 1984.
- 116) A.C.Cope, T.A.Liss und G.W.Wood, J. Am. Chem. Soc. 79, 6287 (1957).

- 117) *H.E.Simmons, T.L.Cairns, S.A.Vladuchick und C.M.Hoiness*, Org. React. 20, 1 (1973).
- 118) Organikum, S. 672, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1977.
- 119) *V.Dave und E.W.Warnhoff*, Org. React. 18, 217 (1970).
- 120) siehe Literatur 99c)!

Lebenslauf

Geburtsdatum:	13. August 1958
Geburtsort:	München
Eltern:	Dr. Ing. Hermann Heywang, Diplomphysiker Inge Heywang, geb. Sager
Schulbesuch:	1965 - 1969 Volksschule an der Balanstraße, München 1969 - 1978 Asam-Gymnasium, München Juni 1978 Abitur
Wehrdienst:	1978 - 1979 Landsberg/Lech
Studium:	1979 - 1984 Chemiestudium an der Ludwig-Maximilians-Universität München Mai 1982 Diplomchemiker-Vorprüfung November 1983 Mündliche Diplomprüfung Dezember 1983 - August 1984 Anfertigung einer Diplomarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München September 1984 - April 1987 Anfertigung einer Doktorarbeit unter Anleitung von Prof. Dr. G. Szeimies am Institut für Organische Chemie der Universität München
Beruflicher Verdegang:	Dezember 1983 - Oktober 1984 Hilfskraft am organischen Institut der Universität München seit November 1984 Vollbeschäftigte wissenschaftliche Hilfskraft im Praktikum für Mediziner, in den organischen Grundpraktika I und II und im Fortgeschrittenen-Praktikum am Institut für Organische Chemie der Universität München

